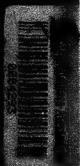


الكيمياء العضوية

حسب النظام المتري للوحدات

مربرت مايسلش
هوارد نيخامكين
جاكوب شارفكين

يحتوي الكتاب على
٢٥٦٥ مسألة محلولة



ملخصات شوم
نظريات ومسائل
فـ

الكيمياء العضوية

تأليف

هربرت ميسليش Ph.D.
أستاذ الكيمياء - كلية سيق - كاني

هوارد نيخامكين Ph.D.
رئيس قسم الكيمياء - كلية ترينتون ستيت

جاكوب شارفكين Ph.D.
أستاذ الكيمياء - كلية بروكلين - كاني

ترجمة

الأستاذ الدكتور أحمد مدحت إسلام
رئيس قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الأزهر
جمهورية مصر العربية

مراجعة

الأستاذ الدكتور عبد الفتادر أحمد فطين
رئيس قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة عين شمس
جمهورية مصر العربية

دار ماكجروهيل للنشر - جمهورية مصر العربية - القاهرة



نيويورك . سانت لويس . سان فرانسيسكو . أوكلاه . بوجوتا . دوسلدورف . جوهانسبرج . لندن . مدريد .
مكسيكو . مونتريال . نيودلهي . بناما . باريس . ساو باولو . سنغافورة . سيدني . طوكيو . تورنتو .

حقوق التأليف © ١٩٧٧ ، ١٩٨٠ دار ماكجروهيل للنشر ، إنك .
جميع الحقوق محفوظة :

Organic Chemistry

Herbert Meislich

Howard Nhamkin

Jacob Sharefkin

الطبعة العربية ١٩٨٢ تصدر بالتعاون مع مؤسسة الأهرام بالقاهرة .
لا يجوز نشر أى جزء من هذا الكتاب أو اختزان مادته بطريقة
الاسترجاع أو نقله على أى وجه أو بأى طريقة سواء كانت الإلكترونية
أو ميكانيكية أو بالتصوير أو بالتسجيل أو خلاف ذلك إلا بموافقة
الناشر على هذا كتابة وسبقاً .

ISBN 084271 X

تقديم

غالباً ما يؤخذ طالب الكيمياء العضوية المبتدئ بالحقائق والمفاهيم واللغة الجديدة . وتزداد كمية كتب الكيمياء العضوية الصادرة كل عام سواء من ناحية الموضوعات التي تحتوي عليها أو من ناحية مستوى ما يقدم بها . وقد تم إعداد أساسيات شامم الذي نحن بصددته (أصلاً بواسطة المؤلف الأول J.S. جاكوب شارفكين) ليغطي صورة واضحة عن الكيمياء العضوية لصف الأول من خلال حلول بعض المسائل التي تساعد على الإيضاح وتمثل المسائل ذات الحلول الثامنة ما يقرب من ٨٠ ٪ من الكتاب ، بينما يمثل الجزء الباقي عرضاً مختصراً للنظريات . ويتعلم القارئ بالتفسير والصل يبدل من تلقى المعلومات .

ويمكن استخدام كتاب الأساسيات مسانداً لكتاب تغطي من كتب الكيمياء ، أو مكملاً لمجموعة جيدة من مذكرات المحاضرات أو مرجحاً شاملاً لمن يتقدم لامتحانات المهنية وكذلك وسيلة لتعليم الذاتي .

وتقدم شكرنا وتقديرنا إلى دكتور لارى إيمان لنقده الفنى من وجهة نظر الطلاب ، ولقرائته المتأنيئة لبروفات الطبع ، وإلى دانيال دافيد بكمبيوتر لمساعدته في تحرير هذا الكتاب ، وإلى سوز جويس جايذر لكتابتها الدقيقة على الآلة الكاتبة .

هربرت مايلش
هوارد نيخامكين
جاكوب شارفكين

تمهيد (مراجعة النظام الدولي)

أصبحت نظام الوحدات الدولية التي يرمز لها بالرمز SI (Système International d'unités) لتبسيط الحسابات التي تتضمن الكميات الفيزيائية ، التي تعتبر الأدوات التي يعمل بها العلماء والمهندسين . ويستخدم استخدام هذا النظام معظم المجتمعات المتقدمة في العالم ، ومن الأهمية بمكان أن يصترك الطلاب بسرعة لزيادة ألفتهم به .

والمشكلة الكبرى في عمليات التحويل إلى النظام الدولي هي أن الوحدات القديمة ستبقى معنا لعدة سنوات ، ومن هنا أن نلاحظ بأنها ستزول في الحال ، فالحرارة سوف تقاس بالترموغرامات المترية المدرجة بدرجات سلسيوس « Celsius » ، والضغط سيقاس بالميغاباسكال المدرجة بالميغاباسكال المترية ، وليس هناك بالتأكيد أي اتجاه من الكيميائيين الضوئين لقياس الدوران النوعي للتركيبات النشطة ضوئياً باستخدام الراديانت « radians » بدلا من الدرجات ، بالرغم من أن الوحدات الأولى تدخل في نطاق وحدات النظام الدولي .

ولاستيعاب التحويل إلى النظام الدولي ، فإنه من الحكمة الاحتفاظ ببعض المصطلحات شائعة الاستخدام ، وفي نفس الوقت تبين كيف تحل محلها الوحدات العالمية المكافئة لها . ولزيادة الإيضاح :

(i) تم تحويل الوحدات التالية إلى النظام الدولي SI ، أو على أسوأ الظروف ستبقى ككميات لتحويل الوحدات غير الدولية إلى SI :
 μm (استبدلت بواسطة nm) ، μm (بواسطة nm) ، Å (بواسطة pm) ، سم ، cal ، كيلو سعر kcal (بواسطة J ، kcal على الترتيب) ، والوزن الذي (بواسطة الكتلة الذرية النسبية) ، والوزن الجزيئي (بواسطة الكتلة الجزيئية النسبية) والوزن المكافئ أو مكافئ التصادم (مفهوم SI لم يعد يعمل هذه الوحدات في حكم اللغاة) ، والثابت المولاري لغاز R = 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹ atm⁻¹ (بواسطة 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹).

(ii) تم الاحتفاظ بالوحدات التالية ، وإن تم توضيح الوحدة المشتقة المعادلة لها في نفس الوقت : ومع ذلك تم إجراء جميع حسابات الديناميكا الحرارية بالصورة المشتقة :

التر (l أو L استبدلت بواسطة dm³ أو 10⁻³ m³ Torr ، وم زئبق ، بار ، وجو (بواسطة N m⁻²) . ودرجة الحرارة °C (بواسطة K) والتركيز المولاري (بالمقابل ذات التركيز ١٠^{-١} مول dm⁻³ الغ) .

والوحدة المشتقة الحجم V هي m³ ويعرف التر بدقة على أنه 1.0 dm³ وتبدأ بقرار جديد في هذا الشأن يمكن الدلالة على التر بالرمز l أو L .

وبالنسبة لكل المولارية (M) تكون وحدة SI هي kg mol⁻¹ ، ونظراً لأن الوحدة g mol⁻¹ تماثل عددياً الكتلة الجزيئية النسبية (M_r) فإنه يفضل استخدام الأخيرة لتبسيط حسابات الكتل المولارية من الصغ الجزيئية وبالعكس .

ولم يترك سوى قليل من الكميات على هيئة وحدات غير نظامية دولية ، ونظراً لأنه لا توجد هناك شواهد على أن معظم الكيميائيين الذين يعملون في هذه الموضوعات سوف يستخدمون النظام الدولي للوحدات في المستقبل القريب . وقد ذكرنا الدوران النوعي كحال هذه الحالات : ووحدة النظام الدولي هي rad m² kg⁻¹ ، ولكن لم يصحك أي مجلة من مجلات الكيمياء النووية يبدأ من استخدام قيم [α]_D الغ . كذلك تم الاحتفاظ بالانصاعية المولارية (α) في قياس الأطياف الإلكترونية لنفس السبب ، ووحدة النظام الدولي هي الانصاعية الشريفة المولارية المقاسة بوحدة m² mol⁻¹ .

ونحن نأمل أن تلقى هذه القرارات السابقة اتفاقاً عاماً بين مستخدمي هذا الكتاب بالرغم من أنها سوف تكون شديدة بالنسبة لبعض وغير مستعملة بالنسبة لبعض الآخر . أما إذا تقدم تبين وحدات النظام الدولي بالشكل المرجو له ، فسوف يكون هناك احتياجاً لمراجعة هذا الكتاب مرة أخرى ، ومن المفضل أن هذا سيكون شاعداً كافياً على التجاح .

و . كيمب

يناير ١٩٨٠

المحتويات

الموضوع	الصفحة
الفصل ١ : التركيب والخواص	١٣
١ - المركبات الضوئية :	١٣
الفصل ٢ : الارتباط والتركيب الجزيئي	٢٠
١-٢ الأوربتالات الذرية	٢٠
٢-٢ تكوين الرابطة التساهمية - طريقة الأوربتال الجزيئي	٢٢
٣-٢ تهجين الأوربتالات الذرية	٢٤
٤-٢ السالية الكهربائية والتقطعية	٢٧
٥-٢ رقم الأكسدة	٢٧
٦-٢ الفرق بين - الجزيئية (فان دو فال)	٢٨
٧-٢ الرنين الإلكتروني والكثروانات π غير محددة للكان	٣٠
الفصل ٣ : النشاط الكيميائي والتفاعلات الضوئية	٣٨
١-٣ ميكانيكية التفاعل	٣٨
٢-٣ المواد الراسبة المحصورة على الكربون	٣٨
٣-٣ أنواع التفاعلات الضوئية	٣٩
٤-٣ الكواشف الألكترونية والنيوكليوفيلية	٤١
٥-٣ الميناميكا الحرارية	٤٢
٦-٣ طاقات تفكك الرابطة	٤٢
٧-٣ الاتزان الكيميائي	٤٣
٨-٣ معدلات التفاعلات	٤٦
٩-٣ نظرية الحالة الانتقالية ومنحنيات الاتساخ	٤٦
١٠-٣ الأحماس والقواعد	٤٩
الفصل ٤ : الألكانات	٥٨
١-٤ التبريف	٥٨
٢-٤ تسمية الألكانات	٦١
٣-٤ تحضير الألكانات	٦٢
٤-٤ الخواص الكيميائية للألكانات	٦٤
الفصل ٥ : الكيمياء الفراغية	٧٥
١-٥ الأيسومرية الفراغية	٧٥
٢-٥ الأيسومرية الضوئية	٧٥
٣-٥ المحية التنسية والمخلطة	٧٨

الموضوع	الصفحة
٥-١ الجزيئات التي لها أكثر من مركز كيرال واحد	٨٣
٥-٥ التخليق والنشاط الضوئي	٨٤
٥-٦ الشكل الفراغي والأيسومرية الفراغية	٨٥
الفصل ٦ : الألكينات	٩٥
٦-١ التسمية والتركيب	٩٥
٦-٢ تحضير الألكينات	١٠٠
٦-٣ الخواص الكيميائية للألكينات	١٠٤
٦-٤ تفاعلات الإضافة الألكترونيكية للقطبية	١٠٦
٦-٥ موجز كيمياء الألكينات	١١٦
الفصل ٧ : هاليدات الكيل	١٢٥
٧-١ مقدمة	١٢٥
٧-٢ تخليق RX	١٢٦
٧-٣ الخواص الكيميائية	١٢٨
٧-٤ موجز كيمياء هاليدات الكيل	١٣٨
الفصل ٨ : الألكاينات والدايينات	١٤٦
٨-١ الألكاينات	١٤٦
٨-٢ الخواص الكيميائية للأسيديينات	١٤٩
٨-٣ الألكايداينات	١٥٢
٨-٤ بلمرة الداينات	١٥٧
٨-٥ موجز كيمياء الألكاينات	١٥٨
٨-٦ موجز كيمياء الداينات	١٥٩
الفصل ٩ : المركبات الحلقية الأليفاتية	١٧٠
٩-١ التسمية والتركيب	١٧٠
٩-٢ طرق التحضير	١٧٣
٩-٣ الأشكال الفراغية لبيكوالكانات	١٧٩
٩-٤ تفسير الأوربتال الجزيئي لتفاعلات الإضافة الحلقية ذات الخطوة الواحدة - قواعد وودوارد - هوفمان	١٨٧
٩-٥ التربينات وقاعدة الأيسوبرين	١٩١
الفصل ١٠ : البزين والأروماتية	٢٠١
١٠-١ مقدمة	٢٠١
١٠-٢ الأروماتية وقاعدة هوكل	٢٠٥
١٠-٣ مضادات الأروماتية	٢٠٧
١٠-٤ التسمية	٢٠٩
الفصل ١١ : الاستبدال الأروماتى. الأرينات	٢١٧
١١-١ الاستبدال الأروماتى بواسطة الألكتروليتات (أسافس لويس E^+ أو E^-)	٢١٧
١١-٢ الاستبدال النيوكليوفيل واستبدال الشق الحر	٢٢٨
١١-٣ الأرينات	٢٢٩

الموضوع	الصفحة
الفصل ١٢ : الخلف والتركيب	٢٣٩
١- مقدمة	٢٣٩
٢- الأطياف المرئية وفوق البنفسجية	٢٤٠
٣- طيف الأشعة تحت الحمراء	٢٤٢
٤- الرنين النووي المغناطيسي	٢٤٦
٥- طيف الكتلة	٢٥٦
الفصل ١٣ : الكحوليات	٢٦٩
١- عام	٢٦٩
٢- التحضير	٢٧٠
٣- تفاعلات الكحوليات	٢٧٥
الفصل ١٤ : الأثيرات والايوكيدات والجليكولات	٢٨٩
١- مقدمة - التسمية	٢٨٩
٢- التحضير	٢٨٩
٣- الخواص الكيميائية	٢٩٢
٤- الجليكولات	٢٩٤
٥- موجز كيمياء الجليكولات	٢٩٩
الفصل ١٥ : المركبات الكربوبولية	٣٠٧
١- التسمية	٣٠٧
٢- طرق التحضير	٣٠٨
٣- تفاعلات الألديدات والكيتونات	٣١٢
الفصل ١٦ : الأحماض الكربوكسيلية	٣٥١
١- مقدمة	٣٥١
٢- تحضير الأحماض الكربوكسيلية	٣٥٢
٣- تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية	٣٥٥
٤- موجز كيمياء الأحماض الكربوكسيلية	٣٦٠
٥- الكشف التحليل عن الأحماض الكربوكسيلية	٣٦١
الفصل ١٧ : مشتقات الأحماض الكربوكسيلية	٣٦٧
١- مقدمة	٣٦٧
٢- كيمياء مشتقات الأميد	٣٦٩
٣- مشتقات الأحماض ثنائية الكربوكسيل	٣٧٥
٤- نكشاف كليرن ، تفاعلات بيتا - كيتو إسترات	٣٧٧
٥ - اللاكتونات واللاكتامات	٣٨١
٦ - مشتقات حمض الكاربونيك	٣٨٢
الفصل ١٨ : الأمينات	٣٩٤
١ - مقدمة وتسمية	٣٩٤
٢ - تحضير الأمينات	٣٩٥

الموضوع	الصفحة
١٨ - ٢ الخواص الكيميائية للأنيونات	٤٠٠
١٨ - ٤ الخواص القلوية	٤٠٨
١٨ - ٥ تفاعلات أملاح آريل هيدروتيوم	٤٠٩
الفصل ١٩ : هاليدات الأريل	٤٢٢
١٩ - ١ مقدمة	٤٢٢
١٩ - ٢ تفاعلات هاليدات الأريل	٤٢٢
١٩ - ٣ طرق تحضير هاليدات الأريل	٤٢٤
١٩ - ٤ الخواص الكيميائية	٤٢٥
الفصل ٢٠ : أحماض السلفونيك الأروماتية ؛ مركبات الكبريت العضوية	٤٣٧
٢٠ - ١ مقدمة	٤٣٧
٢٠ - ٢ التحضير	٤٣٧
٢٠ - ٣ الخواص الكيميائية	٤٣٧
٢٠ - ٤ مشتقات أحماض السلفونيك الأروماتية	٤٣٨
٢٠ - ٥ مقارنة بين كيمياء حمض السلفونيك وحمض الكربوكسيليك	٤٣٩
٢٠ - ٦ موجز لمركبات الكبريت الأليفاتية	٤٣٩
الفصل ٢١ : النيترولات	٤٤٦
٢١ - ١ مقدمة	٤٤٦
٢١ - ٢ التحضير	٤٤٧
٢١ - ٣ الخواص الكيميائية	٤٥٠
٢١ - ٤ الكشف التحليل من النيترولات	٤٥٨
٢١ - ٥ موجز النيترولات	٤٥٨
٢١ - ٦ موجز أكسيدات واسترات النيترولات	٤٥٨
الفصل ٢٢ : الهيدروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات	٤٦٢
٢٢ - ١ مقدمة	٤٦٢
٢٢ - ٢ الأنظمة متصلة الحلقات	٤٦٢
٢٢ - ٣ التفصائل	٤٦٦
٢٢ - ٤ موجز تفاعلات التفصائل	٤٨٠
الفصل ٢٣ : للركبات الحلقية غير المتجانسة	٤٨٤
٢٣ - ١ مقدمة والتسمية	٤٨٤
٢٣ - ٢ المركبات الحلقية غير المتجانسة الأروماتية خماسية الحلقة : ثيوفين (S) ، وبيروزل (N)	٤٨٥
٢٣ - ٣ المركبات الحلقية غير المتجانسة سداسية الحلقة	٤٩١
٢٣ - ٤ الأنظمة مكثفة الحلقات	٤٩٦
الفصل ٢٤ : الأحماض الأمينية والبروتينات	٥٠٣
٢٤ - ١ مقدمة	٥٠٣
٢٤ - ٢ تحضير أحماض ألفا - الأمينية	٥٠٤

الموضوع	الصفحة
٢٤- ٣ الخواص الحسية والتأحيية (الترجمة)	٥٠٦
٢٤- ٤ التجذبات	٥٠٩
٢٤- ٥ البروتينات	٥١٤
الفصل ٢٥ : الكربوهيدرات	٥٢٠
٢٥- ١ مقدمة	٥٢٠
٢٥- ٢ الخواص الكيميائية السكريات الأحادية	٥٢٢
٢٥- ٣ الدليل على تكوين الميس استلحاق الجليكوز	٥٢٥
٢٥- ٤ الكيمياء الفراوية للجليكوز	٥٢٦
٢٥- ٥ السكريات الثنائية	٥٣٥
٢٥- ٦ طبيعة السكريات	٥٣٨
الفصل ٢٦ : الحساب الكيميائي	٥٤٤
٢٦- ١ الصيغ والكتل الجزيئية النسبية	٥٤٤
٢٦- ٢ الخواص المرتبطة	٥٥٠
٢٦- ٣ المحصلة	٥٥١
٢٦- ٤ معادلة الأحياس الكربوكسيلية بالماء	٥٥٢
٢٦- ٥ الاتزان الكيميائي	٥٥٣
٢٦- ٦ مسائل التطوير	٥٥٤
٢٦- ٧ الاستخلاص بالمذيبات	٥٥٦
قائمة المصطلحات العلمية (إنجليزي - عربي)	٥٦٣
قائمة المصطلحات العلمية (عربي - إنجليزي)	٥٨١
الفهرس	٥٩٩

الفصل الأول

التركيب والخواص

Structure and Properties

١ - ١ المركبات العضوية

الكيمياء العضوية هي دراسة مركبات الكربون (C). وتركيب أغلب المركبات العضوية من جزيئات ترتبط فيها الذرات بروابط تساهمية ، وإن كان البعض منها يخضع على روابط أيونية . وتصلح ذرات الكربون أن تتصل ببعضها لتكوين سلاسل كما في المركبات التي تتكون من سلاسل متصلة (أحادية) ، أو لتكون حلقات كما في المركبات الحلقية . ويمكن أن يكون لكلا النوعين فروع من ذرات الكربون ، وتسمى المركبات الحلقية التي توجد بها ذرة واحدة على الأقل بخلاف ذرة الكربون (ذرة خالقة) باسم المركبات غير متجانسة الحلقة. والذرات الخالقة عادة ما تكون أكسجين (O) أو نيتروجين (N) أو كبريت (S). ويمكن للذرات الكربون أن تتصل ببعضها ببعض بواسطة :



وتشمل الهيدروكربونات على الكربون (C) والهيدروجين (H) فقط. ويمكن أن تستبدل ذرات الهيدروجين في الهيدروكربونات بذرات أخرى أو مجموعات من الذرات ، وتسمى هذه الاستبدلات بالمجموعات الوظيفية functional groups وهي تحل المراتب النشطة في الجزيئات . وتعتبر الروابط الثنائية والروابط الثلاثية بين ذرات الكربون مجموعات وظيفية ، ومن المجموعات الوظيفية الهامة المألوفة هي : $-\text{OH}$ ، $-\text{NH}_2$ ،



وتكون بعض المركبات التي لها نفس المجموعة الوظيفية لها يمتاً ما يعرف باسم التسلسل المتجانس homologous series ، وهي تتميز بخواص كيميائية متشابهة ، كما أنها غالباً ما تتغير تدريجياً منتظماً في الخواص الطبيعية بزيادة أوزانها الجزيئية .

وتقع بين المركبات العضوية ظاهرة وجود الأيسومرات ، وهي مركبات لها نفس الصيغة الجزيئية ولكنها تختلف في صيغتها التركيبية ، وبالتالي تختلف في خواصها . وتوضع الصيغ التركيبية ترتيب الذرات في الجزيئات . وتكتب هذه الصيغ بصيغ الأعداد التالية من الروابط : ١ للهيدروجين ، ٢ للأكسجين ، ٣ للنيتروجين ، ٤ للكربون ، وهذه الأعداد هي الشكل الكلاسيكي للذرات .

ومعظم الجزيئات التي تخضع على الكربون لها أشكال ثلاثية الأبعاد ، في الميدان تصنع روابط الكربون زوايا متساوية قيمتها 109.5° مع بعضها البعض ، وتقع كل ذرة من ذرات الهيدروجين الأربع في ركن من أركان حرم رباعي الأوجه منتظم ، Tetrahedron تشكل مركز ذرة الكربون . وتبين الملاحظة الفراغية كما في شكل ١-١ (أ) (إسقاط بيرمان) أو كما في شكل ١-١ (ب) (إسقاط فيشر)

H^{δ} تبرز نحو الناظر
 H^{δ} تبرز بعيداً عن الناظر



(أ)

... تبرز خلف مستوى الصفحة

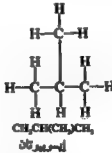
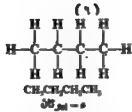
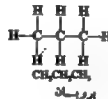
— تبرز خارج مستوى الصفحة
نحو الناظر.



(ب)

شكل ١-١

وفيما يلي صيغ تركيبية لبعض الهيدروكربونات :



وهذه الصيغ عبارة عن إسقاطات مسطحة لتركيب ثلاثية الأبعاد . وتظهر الصيغ التركيبية للكثافة تحت الصيغ الجزئية . ونوضح صيغ لويس التركيبية (النقط الإلكترونية) أزواج الإلكترونات المساهمة وكذلك أزواج الإلكترونات غير المرتبطة ، حال ذلك .



مسألة (١-١) : لماذا يوجد هناك عدد من المركبات التي تسمى على الكربون ؟

• الروابط بين ذرات الكربون روابط تساهمية قوية ولهذا فإن ذرات الكربون تستطيع أن تكون سلاسل طويلة وسلاسل ، وقد يكون لكل منها فرع أو أكثر . وتتمتع ذرات الكربون أن ترتبط بألطف عناصر الجدول الدوري . كذلك فإن عدد الأيسومرات يزداد كلما زاد تعقيد الجزيئات العضوية .

مسألة (١-٢) : كيف تختلف تلك العناصر ونقط الانصهار وقابلية الذوبان للمركبات العضوية التساهمية عن علائقها للألواح غير العضوية ؟ حل هذه الاعتبارات .

• نلاحظ كثيراً تلك العناصر ونقط انصهار المركبات العضوية التساهمية ، لأن القوى التي تجلب الجزيئات بعضها إلى بعض قوى ضعيفة . أما القوى الكهربائية التي تجلب الأيونات فخطئة القوة في الألواح غير العضوية فهي قوية جداً ، ومع ذلك فإن قوى التجاذب بين اللوات

داخل الجزيء التساهمي قوية هي الأخرى . وتلعب الأملح غير الضوئية في الماء عادة لأن الماء يساعد على انفصال الأيونات ، ولكن الأملح غير الضوئية لا تلعب في المذيبات الضوئية مثل الإثير والبنزين ، بينما تلعب معظم المركبات الضوئية في المذيبات الضوئية ولكنها لا تلعب في الماء .

مناقشة (١ - ٢) اذكر أربعة اعطالات في النشاط الكيميائي بين مركب عضوي مثل هيدروكربون واحد الأملح غير الضوئية .

١ - الطحالات الأيونية تحدث عادة في المحال ، بينما تحدث الطحالات بين الجزيئات الضوئية التساهمية بهذه ، وهي عادة ماقتضج إلى درجات حرارة أعلى أو إلى محالز أو كليهما .

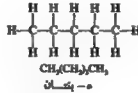
٢ - كثير من طحالات المركبات الضوئية يسهل حلها من التواتج .

٣ - المركبات الضوئية أقل نشاطاً تجاه الحرارة ، وهي تتفكك عادة عند درجات حرارة أعلى من ٧٠٠°م حيث تنحل كثيراً من روابطها التساهمية .

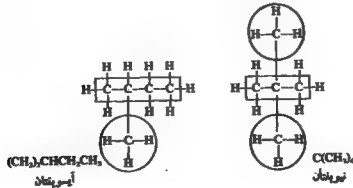
٤ - المركبات الضوئية أكثر تعقيداً للأكسدة ، وتتشكل الهيدروكربونات في الأكسجين لتصل إلى أكسيد كربون وماء . أما المركبات غير الضوئية فهي لا تتأثر عادة حتى عند التسخين الشديد .

مسألة (١ - ٤) : اكتب الصيغ التركيبية والصيغ المكثفة لكل من الأيسومرات الثلاث للبنزان C_6H_{12} .

• يكون الكربون أربع روابط تساهمية ، على حين يكون الهيدروجين رابطة واحدة . وتنتج ذرات الكربون أن ترتبط بعضها ببعض على هيئة سلسلة :



أو تسمى فروماً (تظهر داخل الدوائر في شكل ١ - ٢) سلسلة بناتيكال الخطي الأصل (المرفج داخل المستطيل) .



شكل ١ - ٢

مسألة (١-٥) : اكتب الصيغ التركيبية لكل من : (أ) هيدرازين (N_2H_4)

(ب) كلوريد الكربونيل ($COCl_2$) ، (ج) حمض النتروز (HNO_2)

(أ) يحتاج النتروجين إلى ثلاث روابط تساهمية ، ويحتاج الهيدروجين إلى واحدة . وترتبط كل ذرة نتروجين بذرة النتروجين الأخرى وبأربع هيدروجين :



(ب) ترتبط ذرة الكربون بأربعة التكافؤ بذرة الأكسجين ثنائية التكافؤ برابطة ثنائية كما ترتبط بكل ذرة كلور برابطة أحادية

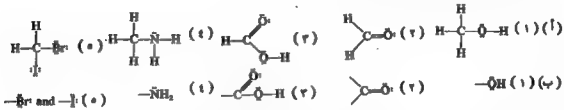


(ج) التكافؤات الأحادية والثنائية والثلاثية للهيدروجين والأكسجين والنتروجين على التوالي تشبع برابطة واحدة للأكسجين مع الهيدروجين ورابطة أخرى لنفس ذرة الأكسجين مع النتروجين . وترتبط ذرة الأكسجين الأخرى برابطة ثنائية مع النتروجين :



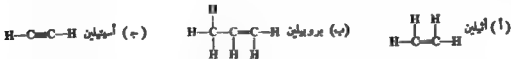
مسألة (١-٦) : (أ) اكتب الصيغ التركيبية المحسنة لكل من (CH_3N (٤) (CH_3O_2 (٢) (CH_3O (٢) (CH_3O (١) (CH_3Br (٥) (ب) وضع المجموعة الوظيفية في كل حالة .

الذرة ذات التكافؤ الأقل هي عادة الذرة التي ترتبط بها أغلب الذرات الأخرى .



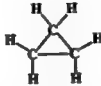
مسألة (١-٧) : اكتب الصيغ التركيبية لكل من (أ) C_2H_6 (ب) C_2H_4 (ج) C_2H_2 .

• هناك رابطة واحدة على الأقل بين ذرات الكربون في كل حالة . ولا يوجد هناك ما يكفي من ذرات الهيدروجين لإشباع التكافؤ الرباعي للذرات الكربونية ، ولهذا لا بد من استخدام الروابط الممتدة .



مسألة (١-٨) : حل البروميان هو المركب الوحيد الذي له الصيغة C_2H_6 ؟

• يمكن إشباع التكافؤ الرباعي للذرات الكربونية إذا كوّنت هذه الذرات حلقة بدلاً من استخدام الرابطة الثنائية كما في حالة البروبان الحلقي وهو إيسوبر البروميان .



مسألة (١-٩) : اذكر الخواص الطبيعية التي تستخدم في تعيين نظائر السوائل والمواد الصلبة .

• الخواص الطبيعية بالنسبة لسوائل هي نقطة الغليان وسائل الانكسار واللزوجة والأطياف المظلمة مثل فرق الجهد في فرق الجهد والفرق في التردد في الطيف وخط الكنتا . وتستخدم لخط الانكسار وتعيين الأطياف في أغلب الأحوال بالنسبة للسوائل الصلبة .

مسألة (١-١٠) : استخدم قاعدة لويس - لانجوير الثمانية $\text{Lewis - Langmuir octet rule}$ لكتابة تراكيب لويس ذات الخط الألكتروني لكل من (أ) HCN (ب) CO_2 (ج) CCl_4 (د) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

• طبقاً لقاعدة الثمانية ، تميل العناصر إلى الاتحاد كي تكسب الهبة الألكترونية لأزواج الإلكترونات المملئة إليها . وهذه الهبة الألكترونية لكل من الهيدروجين والفلورين ٢ للزيمياء من المعلوم ، و ٨ (ثمانية) بالنسبة لعناصر الدورة الثانية والثالثة من الجدول الدوري .

(أ) الشكل التساهمي لكل من الهيدروجين والفلورين والكربون هو واحد وثلاثة وأربعة على الترتيب ، والصيغة التركيبية هي $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ حيث يستكمل كل من الهيدروجين والكربون مدغراته الخارجية بالثين وبثمانية إلكترونات على التوالي ، ولكن الفلورين له ستة إلكترونات فقط . وتوضع هذه الصيغة ثمانية فقط من الإلكترونات الخارجية (التيين في كل رابطة) ، على حين كان من الأوجب أن يكون لها عشرة إلكترونات حيث أن الهيدروجين والكربون والفلورين تقع في المجموعات الأولى والرابعة والخامسة من الجدول الدوري ، ونحصر مداراتها الألكترونية الخارجية على إلكترون واحد ، وأربعة إلكترونات ، وخسة إلكترونات على الترتيب ، ويقع أزواج المفلوء من الإلكترونات على ذرة الفلورين ليصلي $\text{H}:\text{C}:::\text{N}:$ وهذا يكمل الثمانية لذرة الفلورين .

(ب) يستخدم الشكل التساهمي للأكسجين والرباعي للكربون لاستنتاج الصيغة التركيبية $\text{O}::\text{C}::\text{O}$. وهناك أربعة إلكترونات في كل من الرابطين الثنائيين بين الأكسجين والكربون ، وبذلك استكمل الكربون ثمانية ، ولكن كل ذرة من ذرات الأكسجين لها أربعة إلكترونات فقط . ويمكن استكمال الثمانية في كل ذرة من ذرات الأكسجين بإضافة زوجين من الإلكترونات غير المرتبطة لكل منها . ونحصر الصيغة الكاملة لخط الألكتروني $\text{O}::\text{C}::\text{O}::$ على ستة عشر إلكترونًا ، ما يخلق مع العدد الكلي للإلكترونات الخارجية (٤ من ذرة الكربون ، ٦ من كل من ذرتي الأكسجين) .

(ج) الصيغة التركيبية



يمكن استنتاجها من الشكل التساهمي الأحادي للكلور والرباعي للكربون . وتستكمل ذرة الكربون ثمانية ، ولكن كل من ذرات الكلورين تفكر في إلكترونين فقط ، ولهذا توضع ثلاثة أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة حول كل ذرة من ذرات الكلور الأربعة لاستكمال تركيب خط الألكتروني



ويطلق الاثنان والاثلاثون إلكترونًا في هذا التركيب مع حاصل جمع أربعة إلكترونات من الكربون وثمانية وعشرين إلكترونًا من ذرات الكلور الأربعة التي تشكل كل منها ستة إلكترونات في مداراتها الخارجية .

(د) يمثل استخدام الطريقة المذكورة في مسألة (١-٥) الصيغة .

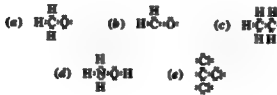


ويلاحظ أن ذرة الأكسجين ذات الأربعة إلكترونات في الوحدة التي تشكل الثمانية ، وتشكل الصيغة بوضع زوجين من الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الأكسجين .



ويوضح من ذلك وجود ٢٠ إلكترونًا خارجيًا بما يطلق مع حاصل جمع ثمانية إلكترونات من الكربون (٤×٢) ، وستة إلكترونات من الهيدروجين (١×٦) ، وستة إلكترونات من الأكسجين .

مسألة (١-١١) : عين الصيغة التالية أو المروجة ، إن وجدت ، كل من الأصناف التالية :



• تساوى الصيغة على أي صنف من هذه الأصناف مجموع الإلكترونات الخارجية طوراً منها العدد الكلي للإلكترونات المرفوعة .

(أ) مجموع الإلكترونات الخارجية (٦ للأكسجين ، ٤ للكربون ، ٢ لثلاث ذرات من الهيدروجين) هو ١٢ . وتبين صيغة الخط الإلكتروني ١٤ إلكترونًا ، وصافي الصيغة في هذه الحالة يساوي -١ (١٤-١٢) والصنف هو أيون الميثوكسيد CH_3O^- .

(ب) لا توجد صيغة حل جزئية للعدد المرفوع ، وذلك لأن الإثني عشر إلكترونًا في هذا التركيب تساوي عدد الإلكترونات الخارجية ، وهي ٦ للأكسجين ، ٤ للكربون و ٢ للثلاث هيدروجين .

(ج) هذا الصنف متعادل لوجود ١٢ إلكترونًا كما يتبين من الصيغة ١٢ إلكترونًا خارجيًا ، ٨ من ذرات كربون ، ٥ من خمس ذرات من الهيدروجين .

(د) هناك خمسة عشر إلكترونًا خارجيًا : ٦ من الأكسجين ، ٥ من الفلورين ، ٤ من أربع ذرات من الهيدروجين ، وتوضح صيغة الخط الكويش أربعة عشر إلكترونًا ، وبذلك يمثل هذا الصنف شحنة موجبة +١ (١٥-١٤) ، وهو عبارة عن كاتيون الهيدروكسيلوليوم $[\text{NH}_2\text{OH}]^+$.

(هـ) هناك ٢٥ إلكترونًا خارجيًا ، ٢١ من ثلاث ذرات من الكلور ، ٤ من الكربون ، وتوضح صيغة الخط الكويش ٢٦ إلكترونًا . وهذا الصنف يمثل شحنة سالبة -١ (٢٦-٢٥) ، وهو أيون ثلاث كلوروميثايد CCl_3^- .

مسألة (١-١٢) : عين الصيغة الوسيطة على كل ذرة في الأصناف التالية : (أ) H_2NBF_4 ، (ب) CH_3NH_3^+ ، (ج) SO_4^{2-} .

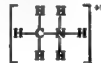
• الشحنة الوضعية على إحدى الذرات تساوي عدد الإلكترونات الخارجية مطروحاً منها عدد الإلكترونات التي تتركها ذرة في تكوين الرابطة . وهذا العدد يساوي نصف مجموع الإلكترونات للذرة الرابطة ($\frac{1}{2}$ الإلكترونات المرتبطة) مضافاً إليها جميع الإلكترونات غير المرتبطة .



(أ)

$$\begin{array}{lcl} \text{الإلكترونات الخارجية} - & \left[\begin{array}{l} \text{الإلكترونات غير المرتبطة} + \frac{1}{2} \text{ الإلكترونات المرتبطة} \end{array} \right] & = \text{الشحنة الوضعية} \\ \text{ذرات الهيدروجين} - 1 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 1 \end{array} \right] & = \text{صفر} \\ \text{ذرات الفلور} - 7 & \left[\begin{array}{l} 6 + 1 \end{array} \right] & = \text{صفر} \\ \text{ذرة النيتروجين} - 5 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 4 \end{array} \right] & = 1 + \\ \text{ذرة الأكسجين} - 6 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 4 \end{array} \right] & = 1 - \end{array}$$

وتساوي الشحنة التي يحملها أي صنف مجموع كل الشحنات الوضعية ، وفي هذه الحالة فإن الشحنة الموجبة + 1 التي تحملها ذرة النيتروجين تعادل الشحنة السالبة - 1 التي يحملها الأكسجين ، ويصبح هذا التركيب جزءاً غير مشحون .



(ب)

$$\begin{array}{lcl} \text{الإلكترونات الخارجية} - & \left[\begin{array}{l} \text{الإلكترونات غير المرتبطة} + \frac{1}{2} \text{ الإلكترونات المرتبطة} \end{array} \right] & = \text{الشحنة الوضعية} \\ \text{ذرة الكربون} - 4 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 4 \end{array} \right] & = \text{صفر} \\ \text{ذرة النيتروجين} - 5 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 4 \end{array} \right] & = 1 + \\ \text{ذرات الهيدروجين} - 1 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 1 \end{array} \right] & = \text{صفر} \end{array}$$

الشحنة الخالصة على الصنف = 1 +



(ج)

$$\begin{array}{lcl} \text{الإلكترونات الخارجية} - & \left[\begin{array}{l} \text{الإلكترونات غير المرتبطة} + \frac{1}{2} \text{ الإلكترونات المرتبطة} \end{array} \right] & = \text{الشحنة الوضعية} \\ \text{ذرة الكربون} - 4 & \left[\begin{array}{l} \text{صفر} + 4 \end{array} \right] & = 0 \\ \text{كل ذرة أكسجين} - 6 & \left[\begin{array}{l} 6 + 1 \end{array} \right] & = 1 - \end{array}$$

الشحنة الخالصة = 4 + 2 + (-1) = 1 -

سوف نستخدم في هذا الكتاب العلامات + ، - للدلالة على كل من الشحنة الوضعية والشحنة القلبية التبادلية ، ويطلق الكتاب الأخرى تستخدم (+) ، (-) للدلالة على الشحنة الوضعية .

الفصل الثاني

الارتباط والتركيب الجزيئي

Bonding and Molecular Structure

٢ - ١ - الأوربيتالات الذرية

الأوربيتال الذري (AO) منطقة في الفراغ حول النواة يكون فيها احتمال وجود الإلكترون أعلى ما يمكن . ولالإلكترون طاقة معينة يمكن دلالة عليها بما يلي : (أ) مستوى الطاقة الرئيسي (الرقم الكمي) ، n ، وهو يصف حجم المنطقة التي يشغلها الإلكترون ، (ب) المستوى الفرعي ، s, p, d, f ، الذي يصف بشكل الأوربيتال ، (ج) وفيها عدد m ، فإن كل مستوى فرعي له عدد من الأوربيتالات متساوية الطاقة (معدودة *degenerate*) وهي تختلف في أوضاعها الفراغية ، (د) الحركة المخرئية للإلكترون ويرمز لها \pm أو \uparrow ويوضح جدول ١-٢ توزيع الأوربيتالات ورموزها .

جدول ١ - ٢

مستوى الطاقة الرئيسي	1	2	3	4
العدد الأقصى للإلكترونات $2n^2$	2	8	18	32
المستويات الفرعية	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f
رمز الأوربيتال المثل	1s ²	2s ² , 2p ⁶	3s ² , 3p ⁶ , 3d ¹⁰	4s ² , 4p ⁶ , 4d ¹⁰ , 4f ¹⁴
الحد الأقصى للإلكترونات في المستوى الفرعي	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14
أوربيتالات كل مستوى فرعي	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7

وأوربيتال s عبارة عن كرة تهبط بالنواة كما هو موضح بالقطع المبين في شكل ١-٢ (أ) . أما أوربيتال p فهو عبارة عن فصين كرويين مبنيين على الجانبين المتقابلين للنواة . ويطلق على الأوربيتالات الثلاث من نوع p رموز خاصة هي p_x, p_y, p_z ، وذلك لأنها مرتبة على طول المحاور الثلاثة x, y, z على الترتيب (شكل ١-٢ (ب)) . ولا توجد هناك فرصة لوجود إلكترون في منطقة النواة ، وتعرف النواة في هذه الحالات باسم نقطة فراغ "node point" . وتحدد مناطق الأوربيتال التي تتصلها نقطة فراغ بالموجات $+$ ، - ، ولا يعني ذلك الفرق أن هذه الموجات بالاحتمال الكهربائية أو الأيونية ، ولا توجد هناك نقطة فراغ بالنسبة لأوربيتال s ، وحالة ما يرمز له بالرمز $+$.

وهناك ثلاثة أسس تستخدم لتوزيع الإلكترونات في الأوربيتالات المختلفة .

١ - أولوف باو ، أو مبدأ البناء التصاعدي "Aufbau" or Building-up Principle

تملأ الأوربيتالات تبعاً لزيادة الطاقة : $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s$.

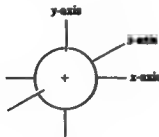
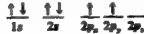
٢ - مبدأ الاستبعاد لپاولي "Pauli Exclusion Principle" لا يسمح أكثر من إلكترونين أن يشغلا نفس الأوربيتال ، ويشترط أن تكون حركتها المخرئية معاكسة .

٢- قاعدة هوند "Hund's Rule" يوضع الإلكترون واحد في كل من الأوربتالات متساوية الطاقة بحيث تكون الإلكترونات ذات حركة حلزونية متوازنة ، وذلك قبل حدوث الأزواج . (وتعرف المواد التي تملك الإلكترونات غير مزدوجة على أنها مغناطيسية ، وهي تنجذب إلى المجال المغناطيسي) .

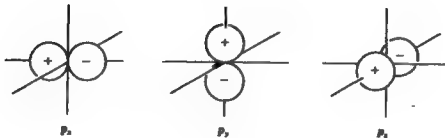
مسألة ٢-١ وضع توزيع الإلكترونات في الأوربتالات الذرية لكل من (أ) الكربون ، (ب) الأكسجين .

• تمثل القدرة أوربتالا ذرياً ، كما تبين المساحة الأظلمة بين كل شدة وأخرى فترقة في الطاقة وتزداد الطاقة من اليسار إلى اليمين .

(أ) الرقم الذري للكربون ٦ .



(أ) أوربتال

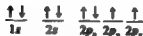


(ب) أوربتال p

شكل ١-٢

ولا يزودج الإلكترونين 2p في كل من الأوربتالين p (قاعدة هوند) .

(ب) الرقم الذري للأكسجين ٨ .



مسألة ٢-٢ بين كيف يتكون المركب الأيوني Li^+F^- من ذرات الليثيوم والفلور .

• تتطاول هذه العناصر كي تحصل على الهيئة الإلكترونية الناتجة لفئز التماس . وبما أن الليثيوم (٣) يزيد إلكترونات واحد على المايوم ، فإنه يفقده ، أما الفلور (٩) ، فنظراً لأنه يفتقر إلكترون واحد عن اثنين فهو يقبل الإلكترون الذي يفقده الليثيوم . وعندما يحدث هذا الاقتران الإلكتروني ، تتكون أيونات معسورة بشتات متعادلة ، وهي تنجذب بعضها البعض لتكوين رابطة أيونية .



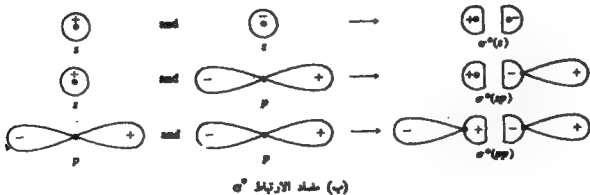
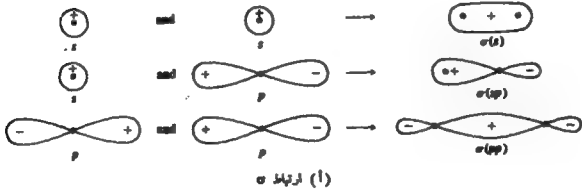
٢ - تكوين الرابطة التساهمية - طريقة الأوربتال الجزيئي

MOLECULAR ORBITAL METHOD

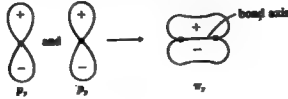
تتكون الرابطة التساهمية بتداخل أوربتالين ذريين ، واحد منهما من كل ذرة . ويؤدى هذا التفاعل آل تكوين أوربتال جديد يسمى الأوربتال الجزيئي الذى يكون للذرتين سماً . وفي الحقيقة ، فإن تفاعل أوربتالين ذريين ينتج أوربتالين جزيئيين . وعندما تتفاعل الأوربتالات ذات العلامات المتكافئة ، ينتج أوربتال جزيئى لوتياضى "bonding" يتميز بارتفاع الكثافة الإلكترونية بين الذرات وهذا تكون مثله أقل (أكثر ثباتاً) من الأوربتالين الذريين المكونين . وعندما تتفاعل الأوربتالات الذرية الخلفية العلامات ، ينتج أوربتال جزيئى مثله للارتباط antibonding ، يحوى كل نقطة فراغ (عالية من الكثافة الإلكترونية) بين الذرات ، وهذا تكون مثله أعلى من الأوربتالين الذريين للمكونين .

ويسمى التفاعل الرأس (الرأس مع الرأس) للأوربتالات الذرية ، أوربتالاً جزيئياً يعرف باسم سيجما (σ) ، وتسمى الروابط الناتجة روابط سيجما ، شكل ٢-١ (أ) ، ويرمز للأوربتال الجزيئى المضاد للارتباط σ^* ، شكل ٢-١ (ب) . والنقط القومى الذى يصل نواقي الأوربتالين المرتبطين عبارة عن محور الرابطة ، ويكون طول هو طول الرابطة .

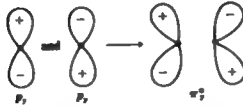
وبتداخل أوربتالين p عند فترزحما تتفاعل جانياً لتكوين رابطة σ ، شكل ٢-١ (أ) ، أو رابطة π ، شكل ٢-٢ (ب) . ويضع محور الرابطة في مستوى نقطة الفراغ (المسمى الخلال من الكثافة الإلكترونية) متعامداً مع مستوى سطح رابطة π .



شكل ٢-٢



(أ) ارتباط π



(ب) مضاد الارتباط π^*

شكل ٢-٢

والروابط الأحادية عبارة عن روابط σ ، في حين أن الروابط الثنائية عبارة عن رابطة σ واحدة مع رابطة π . أما الروابط الثلاثية فهي رابطة σ و رابطتان من روابط π (π_x ، π_y ، إذا كانت الرابطة الثلاثية على محور x) .

وعل الرغم من أن الأوربتال الجزيئي ينفذ الجزيء كله ، فإنه من الأفضل أن تصور أغلب هذه الأوربتالات وكأنها عدة المكان $localized$ بين أزواج الذرات المرتبطة (مركزية) .

سألة ٢-٣ ما نوع الأوربتال الجزيئي الذي ينتج عن التفاعل الجانبي بين أوربتال s وأوربتال p .



شكل ٢-٤

• يمثل هذا النوع من التفاعل في شكل ٢-٤ . ويؤثر أثر قوة الترابط المتولدة من تفاعل الجزء الموجب من أوربتال s مع الجزء الموجب من أوربتال p ، بالتأثير المضاد للأوربتال المتولد عن تفاعل s الموجب مع الجزء السالب من أوربتال p . والأوربتال الجزيئي لا لوربالي "nonbonding" (n) وهو لا يختلف كثيراً عن أوربتالين ذريين متطابقين .

سألة ٢-٤ عدم أوجه الاختلاف بين رابطة σ و رابطة π

رابطة π

١ - تتكون بالتفاعل الجانبي للأوربتالين σ (أو p ، d) .

٢ - تكون كثافة الشحنة فيها أقل مما يمكن في مستوى مقطع الأوربتالات .

٣ - ليس لها دوران حر

٤ - طاقتها عالية

٥ - يمكن أن توجد رابطة واحدة أو رابطتان بين ذرتين .

رابطة σ

١ - تتكون بالتفاعل الرأس بين الأوربتالات القوية

٢ - بها تناسق أسطواني للشحنة حول محور الرابطة

٣ - لها دوران حر

٤ - طاقتها قليلة

٥ - لا توجد سوى رابطة واحدة منها فقط بين ذرتين

مسألة ٧-٥ ونسح هوئج الألكترولن ف الأوربتالات الجزيئية لكل من (أ) H_2 ، (ب) H_2^+ ، (ج) H_2^- ، (د) He_2 .
 بن لها يكون غير ثابت .

• إبدأ الأوربتال الجزيئي ذا الطاقة الأقل أولاً بما لا يزيد على إلكترونين .

(أ) H_2 له إلكترونات وحل طأ



يكون ثابتاً (زيادة على إلكترونات ارتباط) .

(ب) H_2^+ يكون من H ، H^+ ، وله إلكترون واحد :



وهو ثابت (زيادة على إلكترونات ارتباط) ، وله قوة ارتباط أقل من H_2 .

(ج) H_2^- تكون نظرياً من H ، H^- ، وله ثلاث إلكترونات :



وهو ثابت (له قوة ارتباط تعادل إلكترونات ارتباط واحد) ، ويلقى الألكترون المضاد للارتباط قوة ارتباط واحد من الإلكترونات الارتباط .

(د) He_2 له أربعة إلكترونات ، إثنين من كل من ذرتي الهليوم . وهوئج الألكترونات كما يلي :

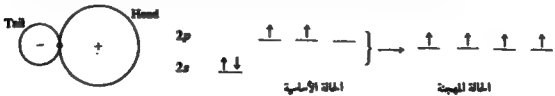


وهو غير ثابت (وتقوم إلكترونات الارتباط ، والألكترونات المضادة للارتباط بالغاء بعضها البعض) ، وذلك لا يكون هناك ارتباط فعلي) . وتكون ذرتا الهليوم أكثر ثباتاً من جزيء الهليوم He_2 .

HYBRIDIZATION OF ATOMIC ORBITALS

٢ - تهجين الأوربتالات الذرية

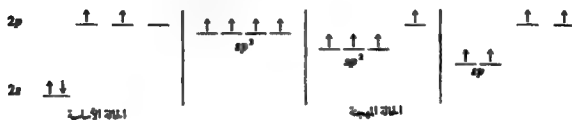
يجب حل ذرة الكربون أن توفر أربعة أوربتالات ذرية متساوية الطاقة حتى تكون أربع روابط تساهمية معكافئة كما في الميثان CH_4 . ومن المفترض أن الأوربتالات الذرية الأربعة المتكافئة تتكون بمزج أوربتال $2s$ مع أوربتالات $2p$ الثلاثة . ويسمى هذا المزج بالتهجين ، شكل ٢-٥ ، وتسمى الأوربتالات الأربعة للتهجين أوربتالات تهجين الذرية المهجنة . ويوضح شكل طأ الأوربتال المهجن من شكل ٢-٦ ، ويمكن حذف الجزء الصغير (القليل) في أغلب الأحوال عند رسم الأوربتالات المهجنة (انظر شكل ٢-١٠) .



شكل ٢-٦

شكل ٢-٥

ويمكن أن تبين الأوربتالات لثلاثة إلكترونين بطرق أخرى خلاف sp كما هو مبين في شكل ٧-٢.

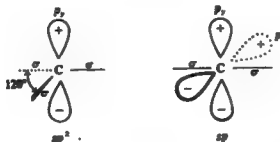


شكل ٧-٢

ويؤدى التفاضل بين أزواج الإلكترونات إلى أن تأخذ هذه الأوربتالات المهجنة أقصى تبة لزوايا الروابط ، ويخلص نتائجها المتضمنة في جدول ٧-٢ . وتأخذ أوربتالات sp ، sp^2 ، sp^3 نظرية المهجنة الأشكال الموضحة في شكل ٨-٢ .

جدول ٧-٢

النوع	زاوية الرابطة	النسق المتضمن	عدد أوربتالات p الباقية	نوع قرابة المتكونة
sp	180°	حزم دهاض الأوجه	صفر	σ
sp^2	120°	ثلاث زوايا وسعة	١	σ
sp^3	109.5°	عشرون	٢	σ



شكل ٨-٢

مسألة ٧-٢ إذا كانت زاوية الرابطة في جزيء الماء 104.5° ، فما هو نوع الأوربتال الذي يستخدمه الأكسجين لتكوين رابطتيه حسبما المتكافئين مع الهيدروجين .

$$O = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z} \quad (\text{الحالة الأساسية})$$

• يحصر الأكسجين مثل أوربتالين منحورين $degenerate$ هما p_x ، p_y ، يكون من طريقهما رابطتين متكافئتين مع الهيدروجين. وإذا استخدم الأكسجين طين الأوربتالين الذين ، فإن زاوية الرابطة تصبح 90° ، وهي الزاوية بين محوري x ، y . وبما أن الزاوية الحقيقية تساوي 104.5° ، وهي قريبة من 109.5° ، فإنه من المفترض أن يستخدم الأكسجين الأوربتالات لثلاثة المهجنة sp^3 .

$$O = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z} \quad (\text{الأوربتالات لثلاثة المهجنة})$$

مسألة ٧-٧ تتولى كل من زوايا الروابط $H-N-H$ في النشادر 107 ، ما نوع الأوربتالات الذرية التي يستعملها النتروجين ؟

• الحالة الأساسية $N = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z}$

لو أن ذرة النتروجين في حالتها الأساسية استعملت أوربتالاتها الذرية الثلاثة متساوية الطاقة لتكوين ثلاثة روابط $N-H$ ، فإن كل زوايا الروابط في $H-N-H$ تصبح 90° . وبما أن زوايا الروابط الحقيقية تتولى 107 بدلاً من 90° ، فإن النتروجين مثل الأكسجين يستعمل أوربتالات ذرية مهجنة من نوع sp^3 .

(أوربتالات ذرية مهجنة sp^3) $N = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z}$

ومن الواضح أن الفترات التي تقع في الدورة التالية ، والتي تكون أكثر من رابطة تساهمية واحدة (مثل البريليوم والهيدروجين والكربون والنتروجين والأكسجين) ، لابد لها وأن تقدم أوربتالات ذرية مهجنة لكل رابطة تساهمية ، ولكل زوج من الإلكترونات غير المرتبطة . وغالباً ما تستخدم الفترات التي تقع في دورات أعلى من تلك لأوربتالات ذرية مهجنة .

مسألة ٨-٧ تتباً بشكل كل ما يلي (أ) جزئ ثلاثي فلوريد البورون (BF_3) ، (ب) أيون رباعي فلوريد البورون (BF_4^-) . جميع الروابط متساوية .

• تقدم الأوربتالات الذرية المستعملة بواسطة الفرة المركزية ، وهي البورون في هذه الحالة يستعمل شكل الجزئ .

(الحالة الأساسية) $B = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z}$

وهناك ثلاث روابط تساهمية في BF_3 ، ولا توجد أزواج غير مرتبطة ، ولذلك فالخاجة تدعو إلى وجود ثلاثة أوربتالات ذرية مهجنة . ومن ذلك فإن البورون يستعمل الأوربتالات الذرية المهجنة sp^2 ويكون شكلها ثلاثي الزوايا $trigonal$ ومستوية ، وكل زاوية الروابط $F-B-F$ 120 .

(حالة تهجين sp^2) $B = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z}$

ويتم الأوربتال الخالئ p_z متصلاً على مستوى الجزئ .

(ب) البورون في BF_4^- يكون أربع روابط تساهمية ويحتاج إلى أربعة أوربتالات ذرية مهجنة . والبورون في هذه الحالة تهجين sp^3 .

(حالة تهجين sp^3) $B = \frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p_x} \frac{1}{2p_y} \frac{1}{2p_z}$

ويشارك الأوربتال المهين sp^3 الخالئ ، مع أوربتال مثل من F^- والتي يصير على إلكترونين ،



وشكل الجزئ . هي رباعي الأوجه ، وزوايا الروابط $^{109.5}$.

مسألة ٩-٧ رتب الأوربتالات الذرية المهجنة s ، p وكذلك الأوربتالات من نوع sp تباً للنقص في طاقتها .

• كلما زادت صفة الأوربتال الذري s في الأوربتال كلما قلت طاقته ، ولهذا فإن الترتيب طبقاً للنقص في الطاقة يكون كما يلي :

$$s > sp > sp^2 > sp^3$$

مسألة ٢ - ١٥ ما هو تأثير التجويع على ثبات الروابط ؟

• يمكن للوربجالات المهجنة أن (أ) تتعامل بصورة أفضل ، (ب) تؤدي إلى زيادة زوايا الروابط وجعلها تقلل من التنافر بين أزواج الإلكترونات ، وتؤدي إلى زيادة الثبات .

ELECTRONEGATIVITY AND POLARITY

٢ - السالبية الكهربية والقطبية

يعبر عن الميل النسبي للذرة المرتبطة في جزيء ما ، لجذب الإلكترونات ، بالمصطلح ، السالبية الكهربية . وكلما زادت السالبية الكهربية ، زادت قدرة الذرة على جذب الإلكترونات والإسك يا . وتعرف الرابطة التي تتكون من ذرات ذات سالبية كهربية مختلفة ، بأنها رابطة قطبية . وتوجد رابطة غير قطبية بين الذرات التي يوجد بينها فرق شحلي جداً في السالبية الكهربية أو بين الذرات التي يكون فيها هذا الفرق مساوياً للصفر .

وتدعى بالى بعض أنظمة السالبية الكهربية النسبية



وكلما زادت السالبية الكهربية انصر للربط بروابط تساهمي ، وزادت شحنته السالبة النسبية ، بينما كلما قلت سالبية العنصر الكهربية ، أصبح موجباً نسبياً . وتمثل الرموز δ^- و δ^+ الشحنتات الجزئية (قطبية الرابطة bond polarity) ويجب عدم الخلط بين هذه الشحنتات الجزئية وبين شحنتات الأيونات ، ويرمز للروابط القطبية بالرمز \rightarrow حيث تنبج رأس السهم نحو الذرة الأكثر سالبية .

وتعطى لحظة حاصل جمع مزم كل الروابط المفردة ، مزم الازدواج الثنائي لجزيء (dipole moment)

مسألة ٢ - ١١ ما الذي يدل عليه مزم الازدواج الجزيئي μ = صفر لثاني أكسيد الكربون ، $\mu = 1.84$ د ، الماء ، فيما يتعلق بأشكال هذه الجزيئات .

• في ثاني أكسيد الكربون



الأكسجين أكثر سالبية من الكربون ، وبذلك فإن كل رابطة من روابط $\text{C}=\text{O}$ تتكون قطبية كما هو موضح . ومما يكون مزم الازدواج مساوياً للصفر ، فإن هذا يعني توزيعاً متساوياً للشحنتات السالبة الجزئية δ^- حول ذرة الكربون δ^+ . ويستنتج ذلك أن يكون النسق المتناسق لجزيء خطياً ، وبذلك فإن المزم القدرى لكل رابطة يقوم بإلغاء الآخر :



يمتد جزيء الماء على روابط قطبية



وبما أن هناك مزم ازدواج لجزيء ، فإن المزم القدرى للروابط لا يلقى بفسه بشيء ، ويجب أن يكون الجزيء مغنياً :



OXIDATION NUMBER

٢ - رقم الأكسدة

رقم الأكسدة (ON) قيمة تعطي للذرة على أساس سالبية الكهربية النسبية ، وهو يساوى عدد الإلكترونات الخارجية طرولاً من عدد الإلكترونات المتضمنة ، وذلك ممما تنحصر الكترونات الرابطة للذرة الأكثر سالبية . والقيمة الواقعة على اليسار تساوى مجموع أرقام الأكسدة .

مسألة ١٢-٢ بين رقم الأكسدة لكل ذرة كربون (ON)_C في : (أ) CH₄ (ب) CH₃OH (ج) CH₃NH₂ (د) H₂C=CH₂ استخدم القيم التالية (ON)_H = ١- ، (ON)_N = ٣- ، (ON)_O = ٢- .

• جميع الألفة عبارة عن جزئيات ، ولذا فإن مجموع أرقام الأكسدة يساوي صفراً .

$$(أ) \quad (ON)_C \times ٤ + (ON)_H \times ٤ = ٠ \quad \text{صفر} \quad (ON)_C \times ٤ = -٤$$

$$(ب) \quad (ON)_C \times ٤ + (ON)_H \times ٤ + (ON)_O \times ٢ = ٠ \quad \text{صفر} \quad (ON)_C \times ٤ = -٤ - ٢ = -٦$$

$$(ج) \quad (ON)_C \times ٣ + (ON)_H \times ٥ + (ON)_N \times ١ = ٠ \quad \text{صفر} \quad (ON)_C \times ٣ = -٥ - ١ = -٦$$

(د) بما أن ذرات الكربون متكافئة

$$(ON)_C \times ٢ + (ON)_H \times ٤ = ٠ \quad \text{صفر} \quad (ON)_C \times ٢ = -٤ \quad (ON)_C = -٢$$

٢ - ٦ القوى بين - الجزيئية (فان ديرفال)

INTERMOLECULAR (VAN DER WAALS) FORCES

(أ) يحدث تفاعل قطب - قطب dipole-dipole نتيجة لجذب البنية الموجبة + δ لأحد الجزيئات القطبية لجبهة السالبة - δ الجزئية قطبي آخر .

(ب) الرابطة الهيدروجينية "hydrogen bond" . قد يصل كل من X-H : ، Y : سماً بالطريقة التالية Y : ... X-H . وذلك عندما تكون كل من X ، Y ذرات صغيرة الحجم وعالية السالبية الكهربائية مثل ذرات الفلور أو الأكسجين أو النيتروجين . وتحدث الرابطة الهيدروجينية كذلك داخل الجزيئات .

(ج) قوى لندن London Forces . قد تسبب الإلكترونات في جزيء غير قطبي عدم التوازن مؤقت في توزيع الشحنات في الجزيئات المجاورة لها ، وبهذا فإنها تتكاثف نوعاً من حزم الازدواج المؤقت . وحل الزخم من أن حزم الازدواج الناتج بالتأثير ، دائم التأثير ، إلا أنه يتسبب في حدوث قوى تجاذب ضعيفة . وكلما زاد الوزن الجزيئي للجزيء ، زاد عدد الإلكترونات ، وبالتالي زادت هذه القوى .

ويمكن ترتيب قوى التجاذب كما يلي :

الرابطة الهيدروجينية > قطب - قطب > قوى لندن

مسألة ٢-١٢ حلل الرابطة في درجات التليان التالية : CH₄ ، K ١١١,٥ = Cl₂ ، K ٢٣٩ = CH₃Cl ، K ٢٤٩ =

• كلما زادت القوى بين الجزيئية زادت درجة التليان . ويجب أن نلاحظ كل من القطبية والوزن الجزيئي في الاعتبار . وكثافته المولية CH₃Cl هو الجزيء القطبي الوحيد ، ولذا فإن له أعلى درجة تليان ، أما الميثان CH₄ فإن كتلته الجزيئية molar mass (١٦ جم مول^{-١}) أصغر من الكلور (٧١ جم مول^{-١}) ، ولذا فهو أقلها في درجة التليان .

مسألة ٢-١٤ حلل الرابطة في درجات التليان التالية : CH₃Br ، K ٢٧٨ = CH₃I ، K ٣١٦ =

• ترتيب قطبية هذه المواد كما يلي : CH₃I < CH₃Br < CH₃Cl ، كذلك ترتيب الكتلة الجزيئية لها على الوجه التالي : CH₃Cl < CH₃Br < CH₃I . وبفرض طاقن الاتحاد ساً في تأثيرها على درجة التليان ، ويتطلب ترتيب الكتلة الجزيئية في هذه الحالة .

مسألة ٢-١٥ درجات تليان البنزين المائي والأميوسر للمياه له وهو القوي يتفان في K ٣٠٩,٢ و K ٢٨٧,٥ على الترتيب . اشرح السبب في هذا الاختلاف (أكثر مسألة ١-٤) لانحلال كل الصيغ التركيبية .

• كل من طين الأميوسرين غير مسطح ، ولذا فإن مساحته أكبر ، وهو شكل الجزيء ، هو الذي يؤثر في درجة التليان . ويشبه للبنزين المائي التجاذب في شكله بينما يشبه النيتروبنزين الكرة . ويمكن التنبؤ أن تجاذب جزيئي خلال طرفي الكل ، بينما لا تجاذب

الكريات إلا في حالة واحدة . وكلما زاد الفلاس بين الجزيئات ، زادت قوى لندن ، ولهذا فإن درجة غليان البنزين السائل في الأصل .

مسألة ٢-١٩ يذوب كلوريد الصوديوم في الماء ، ولا يذوب في المحسنان السائل $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ حل ذلك .

• ذرات ملح حل NaCl يذاب اتصال الأيونات لتجاذبية . وفي وجود الماء ، وهو مذيب قطبي قوي ، يذوب كل أيون موجب بجزيئات الماء نتيجة لتجاذب القطب - أيون "ion-dipole"



بينما يرتبط الأيون السالب بالماء بواسطة هيدروجينية . وتسمى هذه العمليات بالقطوب "Solvation" (وبصورة أكثر تحديداً هدرجة "hydration" نظراً لأن القطب هو الماء) وهي تسبب انفصال الأيونات وانتشارها في القطب . أما اللطيفات غير القطبية مثل المحسنان السائل ، فهي لا تستطيع أن تذيب المركبات الأيونية ، وبالتالي لا تستطيع إذابتها . وهناك عدد قليل من المركبات الضعيفة التي لها ما يكفي من القطبية لإذابة الألاح .

مسألة ٢-١٧ يذوب الزيت العطري ، وهو خليط من الهيدروكربونات ذات الكتلة الجزيئية العالية ، في المحسنان السائل ، ولا يذوب في الماء ولا في الكحول الأليل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ سر ذلك .

• قوى التجاذب بين الجزيئات غير القطبية ، مثل الزيت العطري والمحسنان السائل ضعيفة جداً ، ولهذا فإن حل هذه الجزيئات لا يستطيع أن يمتزج ببعضها مع بعض ، وتصبح سلة اللون . أما قوى التجاذب بين جزيئات الماء القطبية أو بين جزيئات الكحول ، فهي من نوع الروابط الهيدروجينية ، ولا تستطيع أغلب الجزيئات غير القطبية التجاذب مع حل هذه الروابط الهيدروجينية ، ولذلك فهي لا تذيب في حل هذه اللطيفات القطبية البروتية (Protic) .

مسألة ٢-١٨ أي من المواد التالية يذوب في الماء كقطب : CH_3OH ، CCl_4 (كحول عطري) ، انتشار السائل ؟

• الانتشار NH_3 والكحول اللطيل CH_3OH حل الماء ، حاية من جزيئات قطبية لها القدرة على تكوين روابط هيدروجينية ، ولذلك فهي تشبه الماء كقطب .

مسألة ٢-١٩ اقترح مدياً جيداً لإزالة بضع الزيت من خطه المائقة .

• يكون الزيت أساساً من مركبات عضوية ضعيفة القطبية ، وبما أن الماء قطبي ، فهو لا يصلح لإزالة بضع الزيت . وأصلح اللطيفات

للماء العرضي من اللطيفات الضعيفة غير القطبية الشائعة مثل رابع كلوريد الكربون (CCl_4) أو البنزين (C_6H_6) .

مسألة ٢-٢٠ يذوب الكحول الأليل $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ مع 78.3°C ، في حين يذوب إيسوبر الكحول ، وهو أثير ثقل اللطيل CH_3OCH_3 مع 24.1°C . حل ذلك .

• كل منهما يتكون من جزيئات قطبية تتجاذب معاً بطريقة تجاذب القطب - قطب ، ولكن الكحول الأليل توجد به الروابط الهيدروجينية :



أما في الأخير ، تفصل ذرات الهيدروجين بذرات الكربون ولذلك لا تستطيع أن تكون روابط هيدروجينية .

٢ - ٧ الرنين الإلكتروني والكثروانات في غير معدنة المكان (لأوربوتية)

RESONANCE AND DELocalized ELECTRONS

تصف نظرية الرنين الألكترون أصنافاً لا يمكن تعيها بتراكيب واحد من تراكيب لويس ، ومن أمثلتها أكسيد النتروز (أكسيد نيتروجين) N_2O :



طول الرابطة المحسوب

١١٧ ١١٥ ١١٥ ١٢٠

طول الرابطة للشاهد

١١٩ ١١٢ ١١٩ ١١٢

وبمقارنة طول الرابطة المحسوب بطول الرابطة للشاهد ، ننتج أن كلا التركيبين غير صحيح . ومع ذلك فإن طول هذه التراكيب كسالم في وصف التراكيب الخلق للـ N_2O حيث الرنين "resonance hybrid" والذي لا يمكن تعيها بأي من التراكيب لويس . ويمكن أن نطرح هذه التراكيب بأن المجين له بعض صفات الرابطة الثنائية بين ذرات النتروجين والأكسجين ، وبعض صفات الرابطة الثلاثية بين النتروجين والنتروجين . ويمكننا استبدال التراكيب للمساهمة "contributing structures" (المساهمة في حلية الرنين) بتراكيب خالفت تراكيب لويس ،



وتمثل الخطوط المنقطعة روابط جزئية بين الكثروانات غير معدنة المكان ، وتنتج في روابط π ستة تكونت بمبادل أوربیتال p من كل ذرة . ويصل الرمز \longleftrightarrow الرنين الألكترون وليس الاقتران .

وتقل طاقة المجين E_R ، دائماً عن الطاقة المحسوبة لأي تركيب مساهم الترانسي E_0 ، ويرجع الفرق بين هاتين الطاقتين باسم طاقة الرنين "resonance energy" (أو طاقة عدم تحديد المكان E_R delocalization energy) :

$$E_R = E_0 - E_R$$

وكما للتراكيب التراكيب المساهمة في طاقتها ، زادت طاقة الرنين وتقل الفجوة بين المجين وبين التراكيب المساهمة . ومما تخطفت التراكيب المساهمة في طاقتها ، فإن المجين يصبح كبير القبة بملك التركيب ذي الطاقة المنخفضة .

وكيفية التراكيب المساهمة (أ) بإعطائها لقط في مواقع الألكترونات (ب) أن تقي أنوية الذرات في أماكنها () ، (ب) بإحواثها على نفس العدد من الألكترونات اللازمة ويمكن تقييم الطاقتات النسبية للتراكيب المساهمة من طريق القواعد التالية .

١ - التراكيب التي تحتوي على أكبر عدد من الروابط التساهمية ، هي أكثرها ثباتاً . ويجب مراعاة قاعدة التكميل بالنسبة لعناصر الضرورية التالية (C, N, O) .

٢ - فيما عدا بعض الاستثناءات ، فإن التراكيب التي بها أقل عدد ، أو أقل عدد من الشحنات الرسمية هي الأكثر ثباتاً .

٣ - إذا كانت كل التراكيب بها شحنات رسمية ، فإن التركيب الأكثر ثباتاً (الأقل طاقة) هو ذلك التركيب الذي يصل شحنة سالبة على الذرة الأكثر سالبية ، وشحنة موجبة على الذرة ذات الشحنة الموجبة للجذب .

٤ - التراكيب التي تملك شحناتاً رسمية على الذرات المهيورة تكون عالية الطاقة جداً .

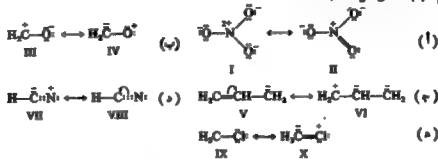
٥ - تراكيب الرنين الألكترون التي تفضل على ذرات بها نقص في الألكترونات موجبة الشحنة تكون عالية الطاقة جداً .

مثلاً ٢ - ١ أكسيد التراكيب المساهمة مع بيان الشحنات الرسمية كلها احتاج الأمر لكل من (أ) أولون O_3 (ب) CO_2 ، (ج) حمض الهيدرازونيك $HN=O$ (د) حمض إيمونيك $HNCO$. بين أقل طول الرابطة وأكثراً ثباتاً مع توضيح أسباب تفضيلها في كل حالة . لأكثر تركيب المجين .

(ب) يمكننا استخدام نظرية التفرقة ثابت طبق التوزيع من الأيونات وذلك لأنها تعطيان لقط في صفة واحدة ، وهي عدد ذرات الأكسجين للزيتية باردة التوزيع ، والتي يعطى بأرقام الأكسدة لذرات التوزيع . ولا يمكننا ملاحظة أن NO_2^-

مع HSO_3^- وذلك لأنها يختلفان من بعضهما من جهة فروع ، فالنيتروجين والكبريت يتمان في مجموعات وهرجات خطية من الجدول الدوري . ويصير NO_3^- أكثر ثباتاً من NO_2^- ، لأن الشحنة التي يحملها NO_3^- غير محددة للمكان ، وتنتشر على عدد أكبر من ذرات الأكسجين ، كما أن NO_3^- تصنف بوجود نظام أكثر اتحاداً لرابطية π "extended π bond system" .

مسألة ٢-٧٧ بين أي من الأزواج التالية لتراكيب الرنين هو الأقل ثباتاً ، وأنه من المستبعد أن يكون أحد التراكيب المساحة . وضع أسباب ذلك في كل حالة .



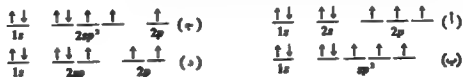
- (أ) I به عدد أقل من الروابط التساهمية وعدد أكبر من الشحنات الوضعية ، وذرة النيتروجين بها نقص في الإلكترونات .
 (ب) IV يحصل شحنة موجبة على ذرة الأكسجين الأكثر سالبية .
 (ج) VI به شحنات سالبة متساوية على ذرتي كربون متجاورتين ، وبه كذلك عدد أقل من الروابط التساهمية وعدد أكبر من الشحنات الوضعية ، وذرة كربون بها نقص في الإلكترونات .
 (د) VII به عدد أقل من الروابط التساهمية ، ويحصل شحنة موجبة على ذرة النيتروجين الأكثر سالبية والتي بها كذلك نقص في الإلكترونات .
 (هـ) ذرة الكربون في X تحمل عشرة إلكترونات ، وهذا ليس ممكناً بالنسبة لعناصر الدورة الثانية .

مسائل إضافية

مسألة ٢-٧٨ أذكر الفرق بين الأوربتال الذي والأوربتال الذي المهين ، وبين الأوربتال الجزيئي والأوربتال الجزيئي عند المكان .

• الأوربتال الذي عبارة عن منطقة من الفراغ في الذرة التي يمكن أن يوجد بها الإلكترون ، أما هجين الأوربتال الذي فهو عبارة عن تصور رياضي مصنوع من خليط من الأوربتالات الذرية لتوضح التفاعل بين خطف الروابط . والأوربتال الجزيئي عبارة عن منطقة من الفراغ حول الجزيء لها القدرة على استيعاب الإلكترونات ، أما الأوربتال الجزيئي عند المكان ، فهو عبارة عن منطقة من الفراغ بين زوج من الذرات المرتبطة يفترض وجود إلكترونات الترابط فيها .

مسألة ٢-٧٩ وضع ترتيب الإلكترونات في الأوربتالات في ذرة النيتروجين في (أ) حالتها الأساسية ثم في حالاتها المهيجة (ب) sp^3 (ج) sp^2 (د) sp .



لاحظ أنه نظراً لأن فرق الطاقة بين أوربتال المهين وأوربتال p ضئيل جداً ، فإن طاقة حركة تسود على مبدأ لوف بار (البناء الصاعدي) .

مسألة ٢-٢٦ بين حل وجه التقريب نوع التهجين الذي يحدث إذا كانت الزوايا بين أوربتالات الروابط هي (١) 107° ، (ب) 118° ، (ج) 160° ؟

• (١) sp^3 (ب) sp^2 (ج) sp

مسألة ٢-٢٧ وضع الأشكال المناسبة للجزيئات التي ذكرت زوايا أوربتالات روابطها في مسألة ٢-٢٦ .

• (١) رباعية الأوجه (ب) ثلاثية الزوايا مستوية (ج) خطية .

مسألة ٢-٢٨ بما أن الأوربتال الجزيئي σ المكون من الأوربتال الذري $2s$ طاقة أعلى من الأوربتال الجزيئي σ^* المكون من الأوربتال الذري $2p$ ، فهل يمكنك توقع وجود كل من (١) Be_2 ، (ب) B_2 . مستويات الأوربتال الجزيئي هي : $\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*, \sigma_{2p}, \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}, \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}^*, \pi_{2p}$

(١) Be_2 له ستة إلكترونات تملأ مستويات الأوربتال الجزيئي لتصل

$$\frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{1s}} \frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{1s}^*} \frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{2s}} \frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{2s}^*}$$

ويمكن كتابتها $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2$. ويحوى Be_2 على إلكترونين زائدين في أوربتالات الترابط الجزيئية . ولهذا يمكن وجوده ، بل هو يجمع المقاييس أكثر أشكال الجسيم ثباتاً .

(ب) سيحوى B_2 على ثمانية إلكترونات

$$\frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{1s}} \frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{1s}^*} \frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{2s}} \frac{\uparrow\downarrow}{\sigma_{2s}^*}$$

ولن تكون هناك إلكترونات ترابط ، ولهذا لا يوجد B_2 .

مسألة ٢-٢٩ الأوربتالات الجزيئية التي تتكون عند تداخل مجموعتين من أوربتالات $2p$ الثلاثة هي :

$$\sigma_{2p}, \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}, \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*$$

(أزواج π ، σ في حالة متعكدة) (١) بين كيف يمكن لنظرية الأوربتالات الجزيئية أن تتوقع وجود خاصية البارامغناطيسية للأكسجين ، (ب) ماهو الارتباط النهائي (وتية الرابطة) في الأكسجين ؟

• تتابع الكامل للأوربتالات الجزيئية المتكونة عند تداخل الأوربتالات الذرية $2s=1$ ، $2s=2$ لجزيئات ثنائية الذرة هو :

$$\sigma_{1s}, \sigma_{1s}^*, \sigma_{2s}, \sigma_{2s}^*, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}, \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*, \sigma_{2p}, \sigma_{2p}^*, \pi_{2p}, \pi_{2p}^*$$

وللأكسجين ١٦ إلكترونات يمكن وضعها في هذه الأوربتالات الجزيئية لتصل .

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^4(\sigma_{2p})^2$$

(١) الألكترونات في الأوربتالين الجزيئيين π^* غير مزدوجة ، ولهذا فإن الأكسجين يكتب بخاصية البارامغناطيسية .

(ب) الألكترونات في الأوربتالات الجزيئية الأربعة الأولى تملأ تأثير بعضها البعض . وهناك ستة إلكترونات في أوربتالات الارتباط الثلاثة التالية ، والإلكترونين في الأوربتالين المضادين للارتباط التاليين ، وبذلك يكون هناك تأثير ترابطي ناتج عن أربعة إلكترونات . وتساوى رتبة الرابطة $\frac{4}{2} = 2$ ، وبذلك ترتبط ذرتي الأكسجين برابطة ثنائية .

مسألة ٢-٣٠ (١) NO_2^+ على ، (ب) NO_2^- على . فسر ذلك حل ضوء الأوربتالات المهجنة المستعملة بواسطة ذرة النيتروجين .

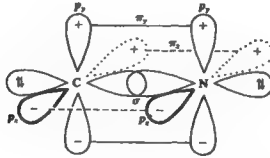
(أ) NO_2^+ : $\text{O}=\text{N}=\text{O}^+$ للزرة النتروجين رابطتا سيجما ، وليس لها أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة ، ولذا تحتاج إلى أوربتالين مهجينين . وتستخدم ذرة النتروجين الأوربتال المهين sp ، وكل هذا تكون رابطة السيجما خطية ، وتضمك روابط السيجما في التسق المختص للجزئ .

(ب) NO_2^- : $\text{O}=\text{N}=\text{O}^-$ للزرة النتروجين رابطتا سيجما وزوج واحد من الإلكترونات غير المرتبطة ولذا تحتاج إلى ثلاثة أوربتالات مهجة . وتستخدم النتروجين هجين الأوربتال الثرى sp^2 ، وتكون زلوية الرابطة حوال 120° .

مسألة ٢-٣ أرسم تصورا للأوربتالات في أيون السيانيد $\text{C}\equiv\text{N}^-$:

• أنظر شكل ٩-٢ . لكل من ذرة الكربون وذرة النتروجين رابطة سيجما واحدة وزوج واحد من الإلكترونات غير المرتبطة ، وذلك فهي تحتاج إلى أوربتالين ذريين مهجينين sp ، ويقوم واحد من الأوربتالات المهجة sp في كل ذرة بتكوين رابطة سيجما ، بينما يقوم الآخر باستقبال الزوج غير المرتبط . ويتفق لكل ذرة أوربتال ذرى p وأوربتال ذرى p ويقوم الأوربتالات p بالتداخل لتكوين رابطة π في المستوى xy ، بينما يتداخل الأوربتالات p لتكوين رابطة π في المستوى yz ، وبذلك توجه رابطتا π متعامدتان على بعضهما البعض ورابطة σ بين ذرتي الكربون والنتروجين .

مسألة ٢-٣ (أ) أي من الجزيئات التالية تتوفر فيه روابط خطية CH_3OH ، CHCl_3 ، CH_4 ، BrCl ، HF ، F_2 ؟
(ب) من الجزيئات القطبية .



شكل ٩-٢

(أ) CH_3OH ، CHCl_3 ، CH_4 ، BrCl ، HF .

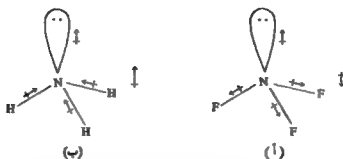
(ب) CH_3OH ، CHCl_3 ، BrCl ، HF حزم الروابط المفردة المتساق في الميثان ، يلقى بمقه بسفا .

مسألة ٣-٣ إذا أعطنا في الاختيار الفرق في السالية الكهربائية بين الأكسجين والكبريت فهل يندى جزئه الماء أو جزئه كبريتيد الهيدروجين تأثير أكبر بالنسبة لكل من (أ) تجاذب القطب - قطب ، (ب) الرابطة الهيدروجينية .

• (أ) الماء ، (ب) الماء .

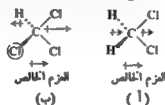
مسألة ٣-٤ لكل من ثلاث نظريه النتروجين NF_3 والتشادر NH_3 زوج من الإلكترونات في الركن الرابع من المهرم وباعى الأوجه . كما أن بين العناصر في كل منها فروقا متماثلة في السالية الكهربائية (1.0 فنتروجين والفلور ، 0.9 فنتروجين والهيدروجين) .
• خسر السبب في وجود حزم ازدواج أكبر لتشادر (D ١,٤٦) بمقارنته بثيله ثلاثي فلوريد النتروجين (D ١,٢٤) .

• يحبه الأقطاب في الروابط الثلاث $\text{N}-\text{F}$ نحو الفلور ، أنظر شكل ١٠-٢ (أ) ، وهي تتناقص مع ، وتميل إلى إلءاء تأثير زوج الإلكترونات غير المرتبط للزرة النتروجين . أما في جزئ التشادر ، فإن حزم الروابط الثلاث $\text{N}-\text{H}$ يحبه نحو النتروجين ، أنظر شكل ١٠-٢ (ب) ، وهي تصيف إلى تأثير زوج الإلكترونات .



شكل ١٠-٢

مسألة ٢٥-٢ اشرح السبب في أن عزم الاذواج الجزيئية لكلاوريد الميثيلين CH_2Cl_2 أكبر منه في حالة الكلوروفورم CHCl_3 .

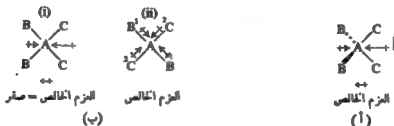


شكل ١١-٢

بماضى العزم الناتج من ذرة الهيدروجين ومن ذرة الكلور الموضوعة داخل دائرة في الكلوروفوم ، مع العزم الناتج من ذرة الكلور الآخرين كما هو مبين في شكل ١١-٢ (ب) . واقسم الحقيقة لكلاوريد الميثيلين والكلوروفوم هي $\text{D}_{1,2}$ ، $\text{D}_{1,3}$ ، $\text{D}_{1,4}$ عل ترتيب .

مسألة ٢٦-٢ افترض أن هناك مركباً AB_2C_2 ترتبط فيه كل من B ، C بذرة A ، وأن السالية الكهربائية لهذه الذرات هي $\text{A} = 4$ ، $\text{B} = 3$ ، $\text{C} = 2$. أى من التركيب التالية تكون له أقطاب ؟ (أ) هرم رباعي الأوجه ، (ب) ترتيب تكون فيه الذرات B ، C في أركان مربع بينما تشغل A مركز هذا المربع بحيث : (i) توضع الذرات المتماثلة بجوار بعضها البعض ، (ii) توضع الذرات المتماثلة في الأركان المتقابلة للسريع .

• انظر شكل ١٢-٢ . توجد أقطاب في (أ) وفي (ب) (i) . أما في الشكل (ب) (ii) فإن عزم الروابط المفردة يقوم بالغاء بعضه بعضاً ، ولا تكون هناك أقطاب .



شكل ١٢-٢

مسألة ٢٧-٢ عند مزج ٥٠ سم^٣ من الكحول الأثيل مع ٥٠ سم^٣ من الماء ، يقل حجم المحلول من ١٠٠ سم^٣ فسر ذلك .

• الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الماء والكحول أقوى من الرابطة الهيدروجينية بين الجزيئات المتشابهة في كل من المركبين الفردين ، وتصبح جزيئات الماء والكحول أكثر قرباً عند عطلها ، ولذلك يتكثف الحجم .

مسألة ٢-٢٨ أملاح الأونيوم أكثر ذوباناً في الماء من أملاح الصوديوم المقابلة لها . فسر ذلك .

• يتغلب أيون الصوديوم بتجاذب القطب - أيون ion-dipole ، فقط ، عل حين يتغلب أيون النشادر بواسطة الرابطة الهيدروجينية ، وهي ذات قوة جنب أكبر .



مسألة ٢-٢٩ يكون أيون الفلوريد F^- أكثر نشاطاً عند إذابة فلوريد الصوديوم في ثنائي ميثيل سلفوكسيد .



وفي الأستونتريل $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ منه في الكحول المثل . فسر ذلك .

• تسود الرابطة الهيدروجينية في الكحول المثل (مذيب بروتوني protic) ، $\text{F}^- \dots \text{CH}_3\text{OH}$ وهذا يقلل من نشاط أيون الفلوريد ، عل حين أن كلا من ثنائي ميثيل سلفوكسيد وأستونتريل مذيبات لا بروتونية aprotic ، ولا تكون ذرات الهيدروجين المتصلة بالكربون فيها C-H أية روابط هيدروجينية .

مسألة ٢-٣٠ أوجد رقم الأكسدة $(\text{ON})_e$ لذرات الكربون في (أ) CH_3Cl (ب) CH_2Cl_2 (ج) H_2CO (د) HCOOH (هـ) CO_2 إذا كان رقم الأكسدة الكلور $(\text{ON})_{\text{Cl}} = -1$.

• من جزء ٢-٣٠ :

$$(أ) (\text{ON})_e + (1 \times 1) + (-1) = \text{صفر} \quad (\text{ON})_e = -1$$

$$(ب) (\text{ON})_e + (1 \times 2) + (-1) \times 2 = \text{صفر} \quad (\text{ON})_e = 0$$

$$(ج) (\text{ON})_e + (1 \times 2) + (-1) \times 2 = \text{صفر} \quad (\text{ON})_e = 0$$

$$(د) (\text{ON})_e + 2 + (-1) \times 2 = \text{صفر} \quad (\text{ON})_e = 0$$

$$(هـ) (\text{ON})_e + (-1) \times 2 = \text{صفر} \quad (\text{ON})_e = +2$$

مسألة ٢-٣١ يؤدي التشعيع بالأشعة فوق البنفسجية إلى السماح بالدوران الحر حول رابطة π . فسر ذلك عل ضوء الأوربتالات الجزيئية الترابطية والمضادة لرابطة .

• يتداخل أوربتالان ذريان من نوع p لتكوين أوربتالين جزيئيين من نوع π (ارتباطي) ، π (مضاد للارتباط) . ويمثل الألكترونات الموجودان في الأوربتال الذري الأصل p ، الأوربتال الجزيئي π (الحالة الأساسية) . ويجب فوتون من الأشعة البنفسجية استكارة أحد الألكترونات من π إلى π^* (الحالة المستكارة) .

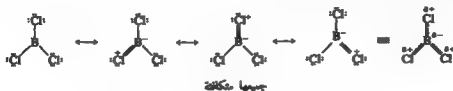
$$\frac{h\nu}{\pi} \rightarrow \frac{h\nu}{\pi^*} \quad \text{الحالة الأساسية} \quad \text{الحالة المستكارة}$$

الألكترون المستكارة لا يغير حركته المنزلية في باقى الأمر) ويحول بذلك التأثير الترابطي للألكترونين ، ولا يتبقى الآن إلا رابطة سيجما فقط بين الذرتين المرتبطتين ، ويمكن حينئذ أن يحدث الدوران حول الرابطة .

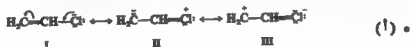
مسألة ٢-٣٢ أكسب تراكيب الرنين السابعة وتركيب المعين غير محدد المكان لكل من :



• (١) الهيدرون ٦ إلكترونات في مداره الخارجي في مركب BCl_3 ، ويستطيع أن يستوعب ثمانية إلكترونات بحبل إحدى روابط B-Cl لتكتسب بنفس خواص الرابطة الثنائية .

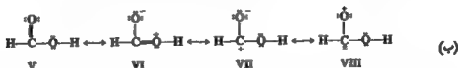


مسألة ٢-٤٣ رتب التراكيب المسماة لكل من (١) كلوريد الفايثيل ، $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ ، (ب) حمض الفورميك HCOOH تبعاً الزيادة في الأهمية (الزيادة في الشبث) ، مع إعطاء أرقام متتالية من ١ للأكثر أهمية وثباتاً .



I هو الأكثر أهمية لعدم إحوائه على شحنات وضعية . III هو أقلها ثباتاً لاحتوائه على ذرة كربون بها نقص في الإلكترونات ، كما أن ذرة الكلور فيه تستعظم أوربتال $3d$ الفارغ لاستيعاب زوج غاس من الإلكترونات . ولا يستطيع الفلور أن يسلك بطريقة مماثلة . وترتيب الشبث هو

$$\text{II}(1) > \text{III}(2) > \text{I}(3)$$



كل من V ، VI به أكبر عدد من الروابط التساهمية ، وبما يملك أكثر ثباتاً من كل من VII ، VIII ولا يحتوي V على شحنات وضعية ، وهو يملك أكثر ثباتاً من VI ويصير VIII أقل ثباتاً من VII لأن VIII يفتقر الإلكترونات فيه على ذرة الأكسجين وهي ذرة أكثر سالبية من ذرة الكربون في VII والتي بها نقص في الإلكترونات . وترتيب الشبث هو

$$(١) \text{VI} < (٢) \text{VII} < (٣) \text{VIII} < (٤) \text{V}$$

الفصل الثالث

النشطة الكيميائية والتفاعلات العضوية

CHEMICAL REACTIVITY AND ORGANIC REACTIONS

٢ - ١ ميكانيكية التفاعل

تسمى الطريقة التي يحدث بها التفاعل ، ميكانيكية . وقد يحدث التفاعل في خطوة واحدة ، أو كما يحدث كثيراً في تتابع من عدة خطوات . ومثال ذلك $A + B \rightarrow X + Y$ قد يحدث على خطوتين :



وتسمى المواد المشابهة لمادة I والتي تتكون في إحدى الخطوات ، ثم تستهلك في الخطوات التالية ، بالمواد الوسيطة "intermediates" وقد يحدث في بعض الأحيان أن تشمل نفس المواد المتفاعلة ، مجموعتين من التتابع ميكانيكيين مختلفين .

٢ - ٢ المواد الوسيطة المتكونة على الكربون

تتبع المواد الوسيطة المتكونة على الكربون غالباً عن طريق نوعين من أنواع كسر الرابطة :

تفاعلات الانقسام غير المتكافئ (كاشي) : "heterolytic" ، وينحسب فيها الإلكترونان إلى إحدى المجموعات $A^- + B^+$ أو $A^+ + B^-$

تفاعلات الانقسام المتكافئ (الفرق) : "homolytic" ، وفيها تأخذ كل مجموعة واحدة من الإلكترونات



١ - أيونات الكربونيوم أو الكربوكاتيونات : "carbocations" عبارة عن أصناف ذات شحنة موجبة وتحوى على ذرة كربون محاسة إلكترونات في ثلاثة روابط :



٢ - الكربانيونات "carbanions" عبارة عن أصناف ذات شحنة سالبة تتصل على ذرة كربون لها ثلاثة روابط وزوج من الإلكترونات غير المرتبطة :



٣ - الفلوقل عبارة عن أصناف بها واحد من الإلكترونات غير المزدوجة على الأكل ، وهي تمثل مجموعة مرفعة يكون الشق النازل مثالا لها .



٤- الكربينات 'carbenes' عبارة عن أسلاف صاعدة بها ذرة كربون متصلة برابطتين ولها إلكترونان وهي على نوعين :
'singlet' المفردة



وفيها يمتد الإلكترونان حركة متزايدة متوازية ، وبذلك يزود جزيء في أوربتال واحد ، وتنتج الثاني هو الثلاثي 'triplet' .



وفيها يمتد الإلكترونان حركة متزايدة في نفس الاتجاه ويوجدان في أوربتالات مختلفة .

٣- أنواع التفاعلات النووية

١- الإحلال (الاستبدال) . وفيها تحل ذرة أو مجموعة من الذرات محل ذرة أخرى أو مجموعة من الذرات .

٢- الإضافة . وفيها يمتد جزيئان لتكوين جزيء واحد . وكثيرا ما تحدث الإضافة عند الرابطة الثلاثية أو الرابطة الثنائية ، وفي بعض الأحيان عند الحلقات صغيرة الحجم .

٣- الإزالة 'elimination' وهي عكس الإضافة ، ويتم فيها نزع ذرتين أو مجموعتين من أحد الجزيئات وتؤدي إزالة الذرات أو المجموعات من ذرات مختلفة إلى تكوين رابطة أخرى بين تلك الذرات . وإذا انتزعت الذرات أو المجموعات من ذرات متجاورة (إزالة- بيتا) . تكونت رابطة متعددة ، ولو أنها أغلقت من ذرات أخرى غير متجاورة تكونت حلقة . أما إذا أزيلت الذرات أو المجموعات من نفس الذرة (إزالة- ألفا) تكون الكربين .

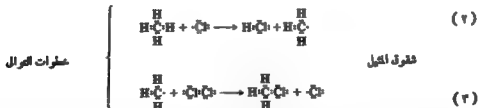
٤- التبدل 'rearrangement' تتمثل الروابط في المواد المتفاعلة مثل تحويل مركب إلى الأيسومر المقابل .

٥- الأكسدة والاختزال « ريدوكس 'redox' » . تشمل هذه التفاعلات انتقال الإلكترونات أو تغير رقم الأكسدة . وتنتج الأكسدة تقليل عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون ، وزيادة في عدد الروابط بينها وبين الذرات الأخرى مثل C ، O ، N ، S ، F ، Br ، Cl .

مسألة ٣-١ : فيما يلي خطوات ميكانيكية كلورة الميثان :



شقوق الكلور



وتمثل خطوات التحويل خطوات التفاعل الكامل . (أ) اكتب المعادلة التي تبين التفاعل الكامل ، (ب) ما هي المواد الوسيطة في التفاعل الكامل ؟ (ج) أي من هذه التفاعلات ذو انتظام متساوي ؟ (د) أيها التفاعل استبدال ؟ (هـ) في أي تفاعل تحدث الإضافة (و) ما هي الأسلاف التي قد تستخدم لتصل نواتج جانبية ؟



(ب) المواد الوسيطة المتكونة والتي يتم استهلاكها هي $\text{H}_2\text{C}^\bullet$ ، CH_3^\bullet .

(ج) كل خطوة عبارة عن انقسام متكافئ ، في الخطوة (١) ، ينكسر Cl_2 ، وفي الخطوة (٢) ينكسر CH_4 .

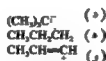
(د) الخطوة (٣) تفصل على استبدال شق الكلور Cl^\bullet من جزيء CH_3Cl بواسطة شق CH_3^\bullet وفي الخطوة (٤) يحل شق الكلور محل شق الميثيل في الميثان .

(هـ) لا يوجد .



مسألة ٣-٤ تعرف على (١) أيونات الكربونيوم ، (٢) الكربينونات ، (٣) الشقوق ، (٤) الكربينات ، في كل

ما يلي :



(٣) ، (د) أيونات كربونيوم

(٥) كربينون

(ب) ، (٥) ، (٦) شقوق

(١) ، (ج) كربينات

مسألة ٢-٤ أكبر صيغ الأسماء التي تتج من (١) الانقسام المتكافئ ، (ب) الانقسام غير المتكافئ لرابطة الكربون C—C في الإيثان C_2H_6 ثم صنف هذه التواتج .



مسألة ٣-٤ صنف ما يلي كخصائص إحلل أو إضافة أو إزالة أو تعديل أو ريدوكس . (الضلع الواحد قد يكون له أكثر من

وصف) .



- ### ٣ - الكواشف الإلكترونية والتوكفونية

وتعتبر إحدى هذه المجموعات بأنها ذات كثافة الكترونية عالية وذلك لأن الوتر (أ) به زوج من الإلكترونات غير المرتبطة أو (ب) هو الطرف السالب $-$ لرابطة فضيية أو (ج) به الكترونات π . وهذه المواقع الفينة بالإلكترونات تعتبر نيكوبوليغرافية، وتسمى الأنساق التي تتحرك مثل هذه المواقع بالنيكوبوليغيات أو مناطق الإلكترونات. وتعتبر المجموعة الثانية (أ) بأنها لها القدرة على استقبال زيادة من الإلكترونات، أو (ب) بأنها الطرف الموجب $+$ لرابطة فضيية. وتعتبر هذه المواقع التي تنقصها الإلكترونات الكيرفوليغرافية وتسمى الأنساق التي تتحرك مثل هذه المواقع بالالكيرفوليغيات أو مستقبلات الإلكترونات، وتحدث كثير من التفاعلات بين روابطين موقع نيكوبوليغيف وموقع كيرفوليغ.

مسألة ٤ - صنف الأصناف التالية على أنها (١) فوكليولات أو (٢) الكبريتات، مبينا أسباب هذا التصنيف (١) H_2O^+ ، (ب) $\text{C}\equiv\text{N}^-$ ، (ج) BF_3 ، (د) H_2O ، (هـ) AlCl_3 ، (ز) NH_3 ، (ح) H_3C^+ ، (ط) SiF_6^{2-} ، (ك) Ag^+ ، (ل) H_3C^+ (أيون كربونيوم) ، (م) H_2C (كربين) ، (ن) I_3^- .

١- (أ) ، (ب) ، (د) ، (هـ) ، (ز) ، (ح) ، (ن) ، ويتوزع في هذه النيوكليوتيدات جميعاً أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة ، وجميع الأنينات نيوكليوتيدات كاملة .

٧- (د) ، (و) ، وهي عبارة عن جزيئات لا يتوفر في ذراتها المركزية (A) ، (B) سوى ستة الكترونات فقط ، وهي أقل من الثمانية المطلوبة ، وتعتبر بذلك ناقصة الإلكترونات 'electron-deficient' وكل من (ج) ، (ك) ، (ل) تحمل شحنة موجبة ، وهي بذلك تنقصها الإلكترونات ، وجميع الكاتيونات الكتروليتات . وتوسعوب ذرة السليكون في (ط) أكثر من ثمانية إلكترونات عندما تستخدم أوربیتال d ، وبذلك تصروف كالكتروليت ، وبمثل ذلك



وورغم أن ذرة الكربون في (م) بها زوج من الإلكترونات غير المرتبطة ، إلا أن (م) عبارة عن الكتروليل وذلك لأن ذرة الكربون لها ستة إلكترونات فقط .

سؤال ٤ - لماذا كان الضاعف $\text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Br}^-$ استدلالاً نوكلوفيلياً؟

• أيون الهيدروكسيل OH^- : به زوج من الإلكترونات غير المرتبطة ، وهو نيوكليوفيل . ونظراً لطبيعة التغطية الرابطة .



فإن قوة الكربون تسلك وكأنها موقع الكتروني ، وتبدأ عملية استبدال Br^- بواسطة OH^- هجوم النيوكليوفيل H_2O^- .

٣ - • الديناميكا الحرارية THERMODYNAMICS

تحدد كل من الديناميكا الحرارية ، وسد للتحامل ما إذا كان التفاضل يسيرى أم لا . وتعين الديناميكا الحرارية لأي نظام هل ضوء. عديد من العوامل العامة .

١ - ΔE التغير في الطاقة ، وتسمى q_p وهي الحرارة المتقولة من أو إلى نظام عند حجم ثابت : $\Delta E = q_p$.

٢ - ΔH التغير في الإنثالبي ، ويساوي q_p وهي الحرارة المتقولة من أو إلى نظام عند ضغط ثابت $q_p = \Delta H$. وبما أن أغلب التفاعلات المعوية تجري عند الضغط الجوي في أوان مفتوحة ، فإن ΔH تسعمل أكثر من ΔE . وبالنسبة للتفاعلات التي تشتغل على السوائل أو المواد الصلبة فقط فإن $\Delta H = \Delta E$ وتعين ΔH بالنسبة للتفاعل الكيميائي . على أنها الفرق بين إنثالبي التواتج H_p وبين إنثالبي المواد المتفاعلة H_R :

$$\Delta H = H_p - H_R$$

وإذا كانت الروابط في التواتج أكثر ثباتاً من الروابط في المواد المتفاعلة فإن ΔH تصبح سالبة (تفاضل طارد للحرارة) .

٣ - ΔS وهي التغير في الإنتروبي . والأنتروبي مقياس للشوائية ، وكلما زادت العشوائية زادت قيمة S على حين تقل قيمة S كلما زاد النظام . وبالنسبة لتفاضل ما .

$$\Delta S = S_p - S_R$$

٤ - ΔG وهي التغير في الطاقة الحرة . وعند ثبات الحرارة ،

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (T = \text{الحرارة المطلقة})$$

مسألة ٣-٧ بين ما إذا كانت التفاعلات التالية لها ΔS موجبة أو سالبة ، ثم وضع السبب في هذا الاعتبار :



• (١) سالبة . يتحول جزيئان إلى جزيء واحد مما يؤدي إلى مزيد من النظام (عشوائية أقل) في التواتج ($S_p < S_R$) .

(ب) موجبة . تنفتح الحلقة الجلمدة لتصل مركباً لا حلقياً له في هذه الحالة حرية الدوران حول الرابطة الأحادية $\text{C}-\text{C}$ ($S_p > S_R$) .

(ج) موجبة . تتغوب الأيونات بزيادة من جزيئات الماء أكثر مما يتغوب حمض أسيتيك . وعندما تتحول الأيونات إلى جزيئات ، فإن كثيراً من جزيئات الماء التي نحن بصدها تتطلق حرة ، مما يؤدي إلى مزيد من العشوائية ($S_p < S_R$) .

مسألة ٣-٨ بين الحالة الأكثر ثباتاً للماء (بخار ، سائل ، ثلج) ، على ضوء كل من (أ) الإنثالبي (ب) الأنتروبي ، (ج) الطاقة الحرة .

• (١) التحول من غاز -> سائل -> صلب عمليات طاردة للحرارة ، ولهذا فإن التلج له أقل إنثالبي ، ونتيجة لذلك يجب أن يكون التلج أكثر ثباتاً .

(ب) الحصول صلب ← سائل ← غاز ، يوضح زيادة في العشوائية ، وبالتالي زيادة في الإنتروبي ، ولهذا السبب يجب أن يكون البخار أكثر ثباتاً .

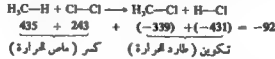
(ج) الاتجاه هنا نحو أقل إنتالبي وأقل أنتروبي في حالة تناقض ، ولا يمكن استخدام أيهما وحده للتنبؤ بالحالة المفضلة . ويمكن استخدام G وحدها التي تغطي توازننا بين H ، S ، والحالة المفضلة هي التي تكون فيها G أقل ما يمكن أو ذلك التفاعل التي تكون فيه سالبة ΔG أكبر ما يمكن .

وبالنسبة لساء فهذه الحالة هي الحالة السائلة ، وهي حقيقة لا يمكن التنبؤ بها حتى يتم حسابها باستخدام المعادلة $G = H - TS$.

٢ - ٦ طاقات تفكك الرابطة BOND DISSOCIATION ENERGY

طاقة تفكك الرابطة (ويسمى هنا ΔH in kJ mol^{-1}) هي الطاقة اللازمة لتفكك المتكافئ المماس لحرارة الرابطة التساهمية $A:B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$ وتكون ΔH موجبة . أما تكوين الرابطة وهي عكس هذا التفاعل ، فهو طارد لحرارة وتكون فيه قيمة ΔH سالبة . وتعرف ΔH لتفاعل ما على أنها حاصل جمع كل قيم ΔH (الموجبة) لكسر الروابط بالإضافة إلى حاصل جمع كل قيم ΔH (السالبة) لتكوين الروابط .

مسألة ٢-٩ احسب ΔH لتفاعل $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ ، إذا كانت طاقات تفكك الروابط بوحدة kJ mol^{-1} هي : ٤٣٥ لرابطة $C-H$ ، ٢٤٣ لرابطة $Cl-Cl$ ، ٣٣٩ لرابطة $C-Cl$ ، ٤٣١ لرابطة $H-Cl$.
 • التلم موضحة أسفل كل رابطة :



والتفاعل طارد لحرارة حيث $\Delta H = -92 \text{ kJ mol}^{-1}$

٢ - ٧ التوازن الكيميائي CHEMICAL EQUILIBRIUM

يسمح أي تفاعل كيميائي أن يسرى في كلا الاتجاهين $dA + eB \rightleftharpoons fX + gY$ حتى ولو كان سريان التفاعل في اتجاه واحد بنسبة ضئيلة جداً . ويصل التفاعل إلى حالة الاتزان عندما لا يتغير تركيز A ، B ، X ، Y حتى وإن كان كل من التفاعل العكس ، والتفاعل الطردى أخذاً في السريان .

ولكل تفاعل انتمكاسي تميز عن الاتزان يحدد فيه ثابت الاتزان K_c على ضوء التركيز الجزئي (مول / لتر) كما هو مبين بالأقسام المربطة :

$$K_c = \frac{[X]^f [Y]^g}{[A]^d [B]^e}$$

الناتج مفضلة K_c كبير
المواد المتفاعلة مفضلة K_c صغير

ويتغير K_c فقط بتغير درجة الحرارة .

وتتعلق ΔG لتفاعل ما بثابت الاتزان K_c بالعلاقة التالية ،

$$\Delta G = -2.303 RT \log K_c$$

حيث R هو ثابت الغاز الجزئي ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ، T هي درجة الحرارة بالكلفن

$$\log_{10} K_e = ٠,٦٦ \quad , \quad K_e = ٤,٥٧$$

$$\frac{r}{r-1} = ٤,٥٧ \quad \text{إذن}$$

حيث $r = (\text{أيسوبوتان}) - ١ - s = (\text{ع-بيوتان})$. وبجمل المسألة نجد أن $s = ٠,٨٢$ أي أن ٨٢٪ من الخليط هو الأيسوبوتان . وعند $K_e = ٤,٥٧$ تكون ΔG صفراً ، وبذلك تصبح $\log_{10} K_e = ٠$ صفراً ، $K_e = ١$ ، وبني هذا وجود خليط من الأيسومرين بنسبة ١ : ١ .

وعند درجات حرارة أعلى من $K_e = ٤,٥٧$ يصبح ع-بيوتان هو الأكثر ثباتاً ، لأن ΔG تكون موجبة القيمة .

مسألة ٢-١٣ عند تفاعل واحد جرام جزئى من كل من الإيثانول ، وحمض أسيتيك ، عند ٢٥°C يتكون ٠,٦٦٧ مول من أسيتات الإثيل عند حالة الاتزان



أحسب K_e

$$K_e = \frac{(\text{٠,٦٦٧})(\text{٠,٦٦٧})}{(\text{٠,٦٦٧}-1)(\text{٠,٦٦٧}-1)} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}][\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad K_e$$

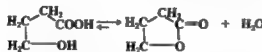
مسألة ٣-١٤ احسب قيمة ΔG عند ٢٥°C لتفاعل المذكور في مسألة ٢-١٣ .

$$\Delta G = -2.303 RT \log_{10} K_e$$

$$\Delta G = -2.303 \log_{10} (K_e) (٨,٣١٤) (٢٧٣,٢) = -٣٤٣٥ \text{ Jmol}^{-1}$$

وتنى علامة ΔG السالبة أن النتائج ، وهي أسيتات الإثيل والماء هي المفضلة .

مسألة ٣-١٥ عند ٢٥°C يكون ثابت الاتزان K_e لتكوين الإستر الحلقى (لاكون) حوالى ١٠٠٠ .



وبما أن التغيرات في الروابط في هذا التفاعل تتشابه مع مثيلاتها في مسألة ٢-١٣ ، فإن كلا التفاعلين له نفس قيمة ΔH . استخدم حالات الثيرموديناميكا الحرارية لتفسير السبب في أن ثابت الاتزان لهذا التفاعل له قيمة أكبر من ثابت الاتزان في مسألة ٢-١٣ .

• تنى كبر قيمة K_e زيادة سالبة ΔG . وحيث أن ΔH لها نفس القيمة تقريباً في كل من التفاعلين ، فإن ΔG الأكثر سالبة تنى أن ΔS لهذا التفاعل تكون ذات قيمة موجبة أكثر وزيادة القيمة الموجبة لـ ΔS (زيادة العشوائية) متوقعة في هذا التفاعل ، لأن جزئى واحد قد تحول إلى جزئين ، في حين أنه في التفاعل المذكور في مسألة ٢-١٣ يتحول جزئان إلى جزئين آخرين . وعندما يوجد موقعاً تفاعل مثل OH ، COOH في جزئ واحد ، فإن التفاعل يكون داخلياً جزئياً 'intramolecular' ، بينما إذا وجد هذين الموقعين في جزئيات مختلفة كما في مسألة ٢-١٣ ، فإن التفاعل يكون بين جزئيين 'intermolecular' . وعادة ما تكون قيمة ΔS موجبة أكثر في التفاعلات الداخلى جزئياً منها في حالة التفاعلات البين جزئياً .

٢ - ٨ معدلات التفاعلات RATES OF REACTIONS

يعبر عن معدل التفاعل .



كامل

$$[A]^x [B]^y k = \text{المعدل}$$

حيث k هي ثابت المعدل عند درجة الحرارة T . تبين القيمة العددية لكل من x ، y عملياً ، وليس من الضروري أن تكون مثل معاملات التفاعل الكيميائي d ، e ، f ، g . ويعرف حاصل جمع x ، y التفاعل على أنها رتبة 'order' التفاعل .

والظروف التجريبية ، بخلاف التركيز ، التي تؤثر على معدلات التفاعلات هي :

درجة الحرارة : بصفة عامة ، تؤدي زيادة درجة الحرارة بمقدار 10° درجات إلى مضاعفة قيمة k .

حجم السطح : زيادة مساحة السطح للمواد الصلبة بالسحق ، يزيد من معدل التفاعل .

الحواجز والمخاطبات : الحافز مادة تساعد على زيادة معدل التفاعل ، ويمكن استبداله دون تغيير عند نهاية التفاعل . أما المخاطبات فهي تقلل المعدل .

والمواد التي تتحد بمعدل تفاعل ما عند ظروف معينة هي :

١ - عند الاصطدامات في وحدة الزمن : كلما زادت الفرصة لاصطدام الجزيئات ، زادت سرعة التفاعل . وتتعلق احتمالات الاصطدام بعدد جزيئات كل نوع من المواد المتفاعلة ، وهي تنتسب طردياً مع التركيز الجزيئي .

٢ - إنتالبي التثبيط (طاقة التنشيط E_{act}) ، (ΔH^\ddagger) . قد يسرى التفاعل فقط عندما يكون للجزيئات المتصادمة محتوى من الإنتالبي ΔH^\ddagger أكبر من المتوسط . وكلما قلت قيمة ΔH^\ddagger ، زادت فرصة نجاح الاصطدامات ، وزادت سرعة التفاعل ($\Delta H^\ddagger = E_{act}$) عند ثبات الضغط .

٣ - أنثروبي التثبيط (ΔS^\ddagger) . لا تؤدي جميع الاصطدامات التي تحدث بين الجزيئات التي يتوفر لها ΔH^\ddagger المطلوبة ، إلى حدوث التفاعل . ويجب أن تحدث الاصطدامات بين الجزيئات ، في أغلب الأحوال بنفس معدل تدل عليه قيمة ΔS^\ddagger . وكلما زاد انتظام ، أو قلت عشوائية ، الجزيئات المتصادمة ، قلت قيمة أنثروبي التثبيط وقلت سرعة التفاعل .

مسألة ٢-١٦ عن أثر تغير المذيب على معدل التفاعل إذا سبب هذا التغير : (أ) زيادة في ΔH^\ddagger ونقصاً في ΔS^\ddagger - (ب) نقصاً في ΔH^\ddagger وزيادة في ΔS^\ddagger ، (ج) زيادة في كل من ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger ، (د) نقصاً في كل من ΔH^\ddagger ، ΔS^\ddagger

(أ) نقص في معدل التفاعل . (ب) زيادة في معدل التفاعل . (ج) ميل التغير في ΔH^\ddagger إلى تقليل المعدل ، ولكن التغير في ΔS^\ddagger يميل إلى زيادة المعدل . ولا يمكن التنبؤ بما يحدث عند جمع التأثيرين معاً . (د) الاتجاهات هنا مضادة لما في جزء (ج) ولا يمكن التنبؤ بالآثر الناتج .

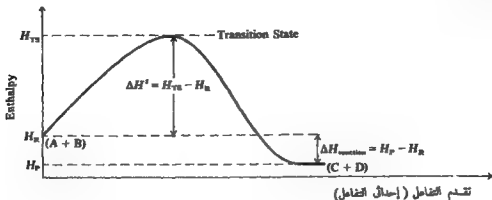
وفي كثير من الحالات يكون التغير في ΔH^\ddagger أكثر أهمية من التغير في ΔS^\ddagger بالنسبة للتأثير على معدل التفاعل .

٣ - ٩ نظرية الحالة الانتقالية ونحنيات الإنتالبي

عند اصطدام المواد المتفاعلة التي لها ما يكفي من إنتالبي التثبيط ، ويكون ترتيبها مناسباً ، فإنها تمر خلال حالة إنتقالية فرعية تكسر فيها بعض الروابط في حين تتكون فيها روابط أخرى .

وتنصح العلاقة بين الحالة الانتقالية 'transition state' (TS) ، والمواد المتفاعلة (R) ، ونواتج التفاعل (P) من منحنى الإنتالبي (الطاقة) في شكل ٢-١ تفاعل من خطوة واحدة وطارده الحرارة $A + B \rightarrow C + D$. وعند حالة الاتزان ، يصبح تكوين

جزئيات ذات إنتالبي منخفض أي $C+D$ ، أكثر تفضيلاً ، ولا ينطبق هذا إلا إذا كانت ΔH لهذا التفاعل أكثر أهمية من TAS في تعيين حالة الاتزان .



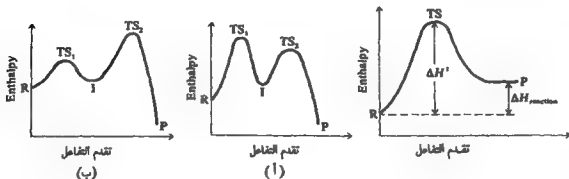
شكل ١-٢

ولكل خطوة حالتها الانتقالية في التفاعلات متعددة الخطوات ، وتكون الخطوة التي حالتها الانتقالية أعلى إنتالبي ، هي أبطأ سرعة ، وهي التي تحدد المعدل الكلي للتفاعل .

ويسمى عدد الأصناف المتصادمة في الخطوة المحددة للتفاعل « الجزيئية » « molecularity » . وعندما يشمل التفاعل كسر صنف واحد فقط ، فإنه يسمى تفاعلاً أحادي الجزيء « unimolecular » . وعندما يصطدم صنفان ويضافان ، يسمى التفاعل ثنائي الجزيء « bimolecular » . ونادراً ما يصطدم ثلاثة أصناف معاً (ثلاثي الجزيء « termolecular ») في نفس اللحظة . وتطلي معادلة معدل التفاعل كلا من الأصناف وعدد الجزيئات المتفاعلة التي تدخل في الخطوة البطيئة وفي أي خطوات سريعة سابقة .

مسألة ١٧-٢ ارس منحنى الإنتالبي لتفاعل ماص للحرارة من خطوة واحدة . حين ΔH التفاعل وكذلك ΔH^\ddagger .

• انظر شكل ٢-٢



شكل ٢-٢

شكل ٢-٢

مسألة ١٨-٢ ارس منحنى الإنتالبي لتفاعل طارد للحرارة من خطوتين ، تكون فيه (أ) الخطوة الأولى بطيئة ، (ب) الخطوة الثانية بطيئة .

• انظر شكل ٢-٣ حيث R = المواد المتفاعلة ، I = المواد الوسيطة ، P = النواتج ، TS_1 = الحالة الانتقالية للخطوة الأولى ، TS_2 = الحالة الانتقالية للخطوة الثانية . ونظراً لكون التفاعلات طاردة للحرارة ، فإن $H_P < H_R$.

مسألة ٣-١٩ في مسألة ٣-١٨ (ب) ، الخطوة الأولى ليست سريعة فقط ، ولكنها انتمائية كذلك . فسر ذلك

• ΔH° اللازمة لتحويل المواد الوسيطة I إلى المواد المتفاعلة R أقل سها لتحويل I إلى النواتج R ، ولهذا فإن أغلب المواد الوسيطة I تكون المواد المتفاعلة R مرة أخرى وبذلك تكون الخطوة الأولى سريعة وانتمائية . وهناك قليل من المواد الوسيطة I التي يكون لها ما يكفي من الانتالبي لعبور الحالة الانتالبية ذات الأنتالبي المرتفع TS_2 ، وتكوين النواتج . ولا يمكن لنواتج P أن تعود إلى تكوين المواد الوسيطة I ، لأن ΔH° اللازمة لذلك بالغة الارتفاع ، ولهذا تتجمع النواتج ، ولا يكون للخطوة الثانية ، في أحسن الأحوال ، أية أهمية انتمائية .

مسألة ٣-٢٠ تصاد الحواجز عادة على زيادة سرعة التفاعل بنقص ΔH° . فسر كيف يحدث ذلك على ضوء إنتالبي كل من الحالة الأساسية والحالة الانتالبية (H_R ، H_{TS}) .

• يمكن أن تنقص ΔH° بواسطة (١) انخفاض H_{TS} ، (ب) بارتفاع H_R أو (ج) بكليهما .

مسألة ٣-٢١ تفاعل $A+B \rightarrow C+D$ (١) معدل $k[A][B]$ ، أو (ب) معدل $k[A]$. اقترح ميكانيكية محتملة تتفق مع مصطلحات هذه المعادلات .

(١) يجب أن تصطم الجزيئات A ، B في خطوة ثنائية الجزيء بمعدل k . وبما أن المعادلة الكيميائية المزنة تستلزم أن يتفاعل جزيء واحد من A مع جزيء واحد من B ، فإن التفاعل يجب أن يكون له خطوة (مباشرة) واحدة .

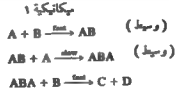
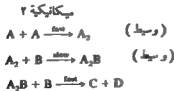
(ب) الخطوة المحددة للمعدل أحادية الجزيء ، وتشتمل على جزيء واحد من A فقط ، ولا يمكن أن تكون هناك خطوات سريعة سابقة . وتتفاعل جزيئات B في الخطوة الثانية ، وهي خطوة سريعة . وأحد الميكانيكيات الممكنة ثنائية الخطوة هي :



وعند إضافة الخطوتين مما ينتج المعادلة الكيميائية المزنة $A + B \rightarrow C + D$

مسألة ٣-٢٢ بالنسبة لتفاعل $2A + 2B \rightarrow C + D$ ، ويكون المعدل $k[A]^2[B]$ اقترح ميكانيكية مستفسماً خطوات أحادية أو ثنائية الجزيء فقط .

يحتاج الأمر إلى جزيء واحد من B وجزيئين من A لتكوين صنف الخطوة البليطة ولا تصادم الجزيئات الثلاثة في نفس اللحظة ، وذلك لأننا نضاضي عن الخطوات ثلاثية الجزيء النادرة . ولابد وأن يكون هناك عدد من الخطوات السريعة السابقة ، التي تمثل مادة وسيطة واحدة ، حل الأقل ، يحتاج إليها الخطوة البليطة . أما بالنسبة لجزيء B الثاني الذي يظهر في معادلة التفاعل ، فيجب أن يسهل في خطوة سريعة تلي الخطوة البليطة .



مسألة ٣-٢٣ بالنسبة لتفاعل $A + 2B \rightarrow C + D$ ، يكون المعدل $k[A][B]^2$ اقترح ميكانيكية تكون فيها الخطوة المحددة للمعدل أحادية الجزيء .

• تحتاج الخطوة البليطة إلى وسط يتكون من جزئ واحد من A وجزئين من B . وبما أن تغير المدل يشتمل على نفس أنواع وأعداد الجزيئات التي تحويها المعادلة الكيميائية فإنه لن تكون هناك خطوات سريعة لتتبع الخطوة البليطة .



لاحظ أنه غالباً ما لا يكون تغير المدل كافياً لتقدم ميكانكية لا يرق إليها الشك ، وكثيراً ما يحتاج الأمر إلى مزيد من المعلومات التجريبية .

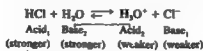
٢ - ١٠ الأحماض والقواعد ACIDS AND BASES

تعريف برونستد BRONSTED DEFINITION

يعمل الحمض بروتوناً ، ويستقبل القاعدة بروتوناً . وتقاس قوة الأحماض والقواعد بمدى قدرتها على فقد أو اكتساب البروتونات على الترتيب . وتتحول الأحماض في هذه التفاعلات إلى قواعدها المترتبة "conjugate bases" كما تتحول القواعد إلى أحماضها المترتبة . وتسمى تفاعلات الأحماض والقواعد في اتجاه تكوين أحماض ضعيفة وقواعد ضعيفة .

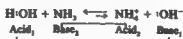
مسألة ٢ - ٢٤ وضع الأحماض والقواعد المترتبة في تفاعل الماء مع الغازات التالية (أ) HCl (ب) NH₃ .

• (أ) الماء قاعدة من قواعد برونستد ، وهو يستقبل بروتوناً من HCl ، وهو الآخر حمض من أحماض برونستد - ويحصل كلاهما إلى الحمض المترين H₃O⁺ وإلى القاعدة المترتبة Cl⁻ على الترتيب .



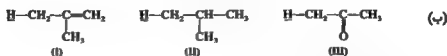
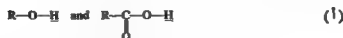
ولأزواج الأحماض والقواعد المترتبة نفس التسريب ، وهي تتصل سماً بنفس الأقراس في المعادلة السابقة . ويسرى هذا التفاعل إلى نهايته تقريباً لأن HCl مانع جيد للبروتون وبذلك فهو حمض قوى .

(ب) الماء متردد الخواص ، ويمكن أن يملك مثل الحمض وينعج بروتوناً إلى انتشاره ، ويحصل هو إلى قاعدته المترتبة OH⁻ في حين تتحول انتشاره إلى حمضها المترين NH₄⁺

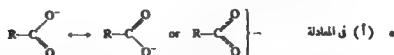


والانتشار مستقبل للبروتونات (قاعدة ضعيفة) ، وترسم الأسهم بطريقة تدل على أن الاثران يقع أساساً ناحية اليسار . وتحدد قاعدية صنف ما على نشاط زوج الإلكترونات غير المرتبطة ومدى استقبله البروتون وكلما كانت الكثافة الإلكترونية الناتجة عن وجود زوج الإلكترونات غير المرتبطة ، أكثر امتداداً (منتشرة أو غير محددة المكان) ، قلت قاعدية الصنف . ويمكن الشحنة أو الكثافة الإلكترونية أن تصبح غير محددة المكان بواسطة ارتباط π المت extended π (الترين) فأيون النترات مثلا NO₃⁻ يدبر قاعدة أضعف من NO₂⁻ لأن الشحنة السالبة لأيون النترات تصبح غير محددة المكان بانتشارها على ثلاث ذرات من الأكسجين ، بدلا من ذرتين (انظر مسألة ٢ - ٢٢) . ويمكن للشحنة أن تنتشر كذلك بواسطة التأثير الإلزامي inductive effect حيث تقوم ذرة سالبة الكهربية بنقل قدرتها على سحب الإلكترونات خلال سلسلة من روابط سيجما . ويقل هذا التأثير كلما زاد طول السلسلة .

مسألة ٣-٢-٢: قارن وعمل حصفية ذرات الهيدروجين التي تحتها خط في :



قارن ثبات القواعد القوية في كل حالة

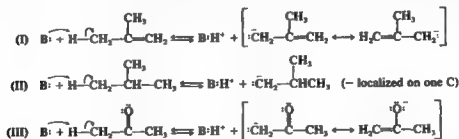


تساهم كل من ذرة الكربون وذرة الأكسجين في رابطة π المعقدة ، وذلك بتوزيع الشحنة السالبة على كل من ذرة الأكسجين . أما في RO^- فإن الشحنة السالبة تبقى معقدة على ذرة الأكسجين ، وعلى ذلك تكون $RCOO^-$ قاعدة أضعف من RO^- ، في حين يكون $RCOOH$ حمض أقوى من ROH .

(ب) ثبات الكرباتيولات والخصائص النسبية لهذه المركبات هي :

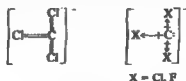


ويجوز كل من (I) ، (III) على رابطة ثنائية لا توجد في (II) ، وهي تسمح بعدم تعقيد مكان الشحنة من طريق ارتباط π المعقد . ويصبح عدم تعقيد مكان الشحنة أكثر تأثيراً في (III) لأن الشحنة تنتقل إلى ذرة الأكسجين السالبة .



مسألة ٣-٢-٣: قارن على ضوء عدم تعقيد مكان الشحنة ، السبب في أن $HCCl_3$ أكثر حصفية من HCF_3 .

يعتبر Cl_3C^\cdot أقل قاعدة من F_3C^\cdot . وتصلح ذرة الفلور أن تنشر الشحنة بواسطة التأثير الإزاعي فقط (انظر شكل ٣-٢-١) - أما ذرة الكلور ، فهي بالإضافة إلى التأثير الإزاعي ، تصلح أن تستخدم الأوربتال $3d$ المتاح بها لنشر الشحنة بواسطة ارتباط π مع انظر شكل ٣-٢-٢ (ب) - الفلور عنصر بالذرة الثانية في الجدول الدوري وليس له أوربتالات $2d$



شكل ٣-٢

ويمكن الصير عن القوة الكمية النسبية للأحماض والقواعد إما بثوابت تأيئها K_a ، K_b ، وإما بواسطة قيم pK_a ، pK_b والتي يعبر عنها كما يلي :

$$pK_a = -\log K_a \quad , \quad pK_b = -\log K_b$$

وكما زادت قوة الحمض أو القاعدة كبرت قيمة ثابت التأيين ، وقلت قيمة pK وتقدر قوة القواعد من قوة أحماضها المترتبة ، كما تقدر قوة الأحماض من قوة قواعدها المترتبة . ويمثل أقوى الأحماض أضعف القواعد المترتبة كما تمثل أقوى القواعد ، أضعف الأحماض المترتبة . ويمكن استنتاج ذلك من العلاقات

$$K_a \cdot (K_b) = 10^{-14}$$

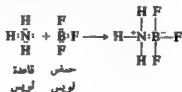
$$pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

$$[H_3O^+] [OH^-] = K_w$$

حيث K_w = حاصل الأيون للماء

أحماض وقواعد لويس : LEWIS ACIDS AND BASES

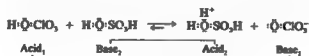
يشترك حمض لويس (الكترولويل) في زوج من الإلكترونات مقدم من قاعدة لويس (نيوكليوفيل) لتكوين رابطة تساهمية . ويعبر مفهوم لويس ذا أهمية خاصة في تفسير حصفية الأحماض اللابروتية aprotic (التي لا تحوي بروتون) مثل BF_3 .



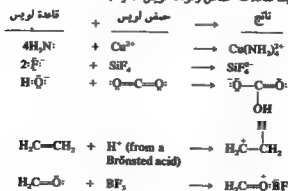
والأنواع الثلاثة من النيوكليوفيلات تم ذكرها في قسم ٣ - ٤ .

مسألة ٣ - ٧٧ : فسر ما لوحظ من أن كلا من H_2SO_4 التي ، $HClO_4$ التي لا يوصل التيار الكهربائي ، ولكن غليظاً من الاثنين له القدرة على ذلك .

• كل من الحمضين التقيين غير متأيين ، وفي الخليط ، يمثل الحمض الأقوى وهو حمض فوق الكلوريك ، بروتونا إلى حمض الكلوريك الذي يملك كفاءة لوجود أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة على ذرات الأكسجين .



مسألة ٣ - ٧٨ : إذا أعطيت تفاعلات أحماض وقواعد لويس التالية :



(أ) صنف القواعد كما يلي : (١) أميونات ، (٢) هزيئات بها أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة ، (٣) طرف سالب من قطب ثنائي لرابطة π ، (٤) إلكترونات π المتوافرة .

(ب) صنف الأحماض كما يلي : (١) كاتيونات ، (٢) أصناف بها ذرات تنضمها الإلكترونات (٣) أصناف تشتمل على ذرات لها القدرة على توسيع ثنائيتها ، (٤) طرف موجب لرابطة π ثنائية القطب .

- ٥ . (أ) (1) OH^- , F^- (2) :NH_3 , $\text{H}_2\text{C=O}$ (3) $\text{H}_2\text{C=O}^+$ (4) $\text{H}_2\text{C=CH}_2$
(ب) (1) Cu^{2+} , H^+ (2) BF_3 (3) SiF_4 (4) O=C=O^+

مسألة ٣ - ٢٩ يعتبر مثيل مركبات CH_3SH حمضاً أقوى من الميثانول CH_3OH ، فسر ذلك بمقارنة انتشار الشحنة في قواعدهما القرينة .

٥ . بما أن CH_3SH هو الحمض الأقوى ، فإن قاعدته القرينة CH_3S^- تكون أضعف من CH_3O^- وهي القاعدة القرينة للكحول CH_3OH . ويقع كل من الأكسجين والكبريت في المجموعة السادسة من الجدول الدوري ، وبما أن ذرة الكبريت أكبر حجماً ، فإن الشحنة السالبة في CH_3S^- تنتشر فوق مساحة أكبر ، وبذلك تصبح CH_3S^- هي القاعدة الأضعف . وينطبق نفس هذا التفسير عادة على القواعد التي من نوع H_mX^+ أو H_mY^- ، والتي تقع فيها الذرة المركزية في المجموعة نفسها من الجدول الدوري .

مسألة ٣ - ٣٠ قاعدة أقوى بكثير من F^- . فسر ذلك .

٥ . الكثافة الإلكترونية لأيون الفلور F^- تنتشر على سطحه بالكامل . أما الكثافة الإلكترونية في H_3C^- فهي تنتشر فوق ربع مساحة سطحه فقط ، بينما تشتمل ذرات الهيدروجين الثلاث ، الثلاثة أرباع الباقية من سطحه . وبما أن الكثافة الإلكترونية لأيون الفلور أكثر انتشاراً فهو بذلك القاعدة الأضعف .

مسائل إضافية

مسألة ٣ - ٣٩ صف أوربتالات المهين للذرات الكربون التي تتحد على كل من الأصناف التالية ، ثم بين زوايا الروابط على وجه التقريب . افترض أن روابط سيجما وأزواج الإلكترونات غير المرتبطة تحتاج إلى أوربتالات مهجنة ، وأن روابط π والإلكترونات المفردة تحتاج إلى أوربتالات p .

- (أ) كربين مفرد $\text{H}_2\text{C}^{\bullet}$ (١)
(ب) كربين ثنائي $\text{H}_2\text{C}^{\bullet\bullet}$ (٢)
(٣) $\text{H}_2\text{C=CH-H}$ (٣)
(٤) $\text{H}_2\text{C=CH-H}$ (٤)

(أ) ثلاثة أوربتالات sp^2 مهجنة لرابطين من روابط سيجما وزوج من الإلكترونات غير المرتبطة وهناك أوربتال p خال متعامد على مستوى روابط سيجما . وزوايا الروابط 120° .

(ب) إثنين من أوربتالات sp المهجنة لرابطين سيجما . كل من لوربتال p الباقيتين به إلكترون واحد . الزاوية 180° .

(ج) اثنين من أوربتالات sp المهجنة ، واحد منها لكل رابطة سيجما . وهناك احتياج إلى أوربتال p واحد لرابطة π وبقية أوربتال p الثاني خالياً . الزاوية 180° .

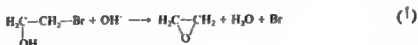
(د) ثلاثة أوربتالات sp^2 مهجنة ، واحد لكل رابطة سيجما ، وواحد لزوج الإلكترونات غير المرتبطة ، ويستخدم أوربتال p الباقى لصكوين رابطة π . الزاوية 120° .

مسألة ٣-٢٢ اكتب الصيغ اللازمة للمواد الكربونية الوسيطة التي يرمز لها بالعلامة (؟) ، ثم عين نوع كل منها .



• (١) ، (ب) ، (ج) : $\text{H}_2\text{C} \cdot$ وهو شق . (د) ، (هـ) : $\text{H}_2\text{C} \cdot$ كربين . (و) ، (ز) : $\text{H}_2\text{C} \cdot$ كربين . (ح) : $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ ، كربوكاتيون .
 (أ) : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ ، كربانيون . (ب) : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^+$ ، كربوكاتيون .

مسألة ٢-٢٣ صف التفاعلات الآتية تبيناً لنوعها .



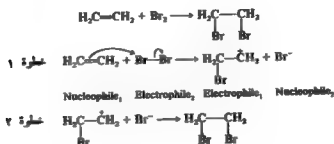
• (١) إزالة واستبدال داخلي جزئي ، تتكون رابطة $\text{C}-\text{O}$ على رابطة $\text{C}-\text{Br}$. (ب) إزالة وديوكس ؛ تأكسد الكحول إلى كيتون . (ج) تفاعل . (د) استبدال وديوكس ؛ اختزال $\text{H}_2\text{CCH}_2\text{Br}$. (هـ) إضافة وديوكس ؛ اختزال $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. (و) استبدال ، (ز) إزالة . (ح) إضافة (ط) وديوكس . (ك) إضافة .

مسألة ٣-٢٤ أي من الأصناف التالية يشك مثل (١) نيكيلوغل ، (٢) الكروغل ، (٣) كلاهما أو (٤) لا هذا ولا ذاك ؟

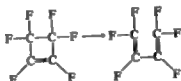
H_2	(٥)	NO_2^+	(ك)	Br^-	(ز)	AlBr_3	(د)	H_2O	(١)
CH_4	(ع)	$\text{H}_2\text{C}=\dot{\text{O}}$	(ل)	C^{2+}	(ح)	$\text{CH}_3\dot{\text{O}}\text{H}$	(هـ)	$\text{H}_2\dot{\text{O}} \cdot$	(ب)
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	(و)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$	(ر)	SnCl_4	(ط)	BeCl_2	(س)	H^+	(ج)

- (١) : نيوكليوفيل : (أ) ، (ب) ، (د) ، (هـ) ، (س) . (٢) : الكربونيل : (ج) ، (ذ) ، (و) ، (ز) ، (ح) ، (ط) ، (ك) . (٣) : كلاهما : (ل) ، (م) (لأن الكربون الكربونيل ، والأكسجين ، والنيتروجين ، نيوكليوفيلية) .
(٤) : لا هذا ولا ذاك : (ن) ، (ع) .

مسألة ٣-٢ : أعد صياغة ما يلي على هيئة تفاعل في خطوتين ، ثم عين النيوكليوفيلات والأيونوفيلات



مسألة ٣-٣ : هل يسرى التفاعل التالي عند ٦٠٠ K إذا كانت $\Delta S = ٤٠,٢ \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ و $\Delta H = ٤٩,٠ \text{ kJ mol}^{-1}$ لماذا كانت ΔS موجبة ؟



كلا . بالاستبدال في $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ينتج

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta H - T\Delta S = ٤٩,٠ \times ١٠٠ - ٤٠,٢ \times ٢٤٨٨ = -٢١٠ \times ٤٩,٠ = -٢٤٨٨ \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G &= -٢٤٨٨ \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

وتكون ΔS موجبة لأن الحلقة الجامدة تنفتح لتصل سلسلة أكثر حرية في حركتها .

مسألة ٣-٤ : تحدث إضافة ثلاثة جزيئات من الميروجين إلى البنزين .



عند درجة حرارة الغرفة (٢٥) ، ويسرى تفاعل الإضافة العكسي عند ٣٠٠ م° . وبالتسبة لتفاعل الإضافة تكون كل من ΔS ، ΔH سالبة . اشرح باستخدام دوال الديناميكا الحرارية :

- (أ) السبب في أن ΔS سالبة ، (ب) السبب في أن الإضافة لا تحدث عند درجة حرارة الغرفة دون حافز .
 • (أ) لتسبب ΔH السالبة في جعل ΔG سالبة ، لكن ΔS السالبة تتسبب في جعل ΔG موجبة . وعند درجة حرارة الغرفة فإن ΔH تزيد على $T\Delta S$ ، وبذلك تصبح ΔG سالبة .
 أما عند درجة الحرارة العالية (٣٠٠ م°) فتزيد $T\Delta S$ على ΔH وتصبح ΔG موجبة وتكون ΔS سالبة القسمة لأن أربعة جزيئات أصبحت جزيئاً واحداً ، وبذلك تقل عشوائية النظام .
 (ب) تتميز الإضافة بقيمة عالية جداً من ΔH° ويكون معدل التفاعل دون حافز غاية في البطء .

مسألة ٣-٢٨ لا يحدث التفاعل $\text{CH}_4 + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$ كما هو مكتوب ، وذلك لأن الاتزان يميل نحو اليسار . فسر ذلك بمدلول طاقة تفكك الروابط وهي 435 ، 151 ، 222 ، 297 kJmol^{-1} لكل من الروابط C-H ، I-I ، C-I ، H-I على الترتيب .

• طاقات تفكك الروابط (الماصة لحرارة) هي 435 kJmol^{-1} C-H ، 151 kJmol^{-1} I-I ، ومجموعها 586 kJmol^{-1} . وطاقات تكون الروابط (طاردة لحرارة) هي 222 kJmol^{-1} C-I ، ومجموعها 519 kJmol^{-1} وصافي ΔH هو

$$586 - 519 = 67 \text{ kJmol}^{-1}$$

والتفاعل ماص لحرارة . ولكل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة تركيب مماثل . ولذلك فإن المصطلح ΔS يكون مدمم الأهمية . ولا يحدث التفاعل لأن ΔH ، ΔG موجبتان .

مسألة ٣-٢٩ نيا على طاقة التفكك لأربع روابط C-H في الميثان ، استخدم هذه البيانات في حساب متوسط طاقة الرابطة C-H .

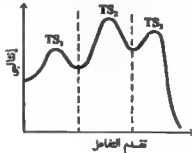
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet$	H^\bullet	طاقة تفكك الرابطة 435 kJmol^{-1}
$\text{CH}_3^\bullet \rightarrow \text{CH}_2^\bullet$	H^\bullet	طاقة تفكك الرابطة 444 kJmol^{-1}
$\text{CH}_2^\bullet \rightarrow \text{CH}^\bullet$	H^\bullet	طاقة تفكك الرابطة 444 kJmol^{-1}
$\text{CH}^\bullet \rightarrow \text{C}^\bullet$	H^\bullet	طاقة تفكك الرابطة 339 kJmol^{-1}

$$\text{متوسط طاقة الرابطة} = \frac{435 + 444 + 444 + 339}{4} = 415.5 \text{ kJmol}^{-1}$$

مسألة ٣-٤٠ تأمل في الخطوات المتتابعة التالية :



(أ) أرى صف منها يمكن وصفه كما يلي (١) مادة متفاعلة ، (٢) ناتج ، (٣) مادة وسيطة ، (ب) اكتب المعادلة الكيميائية النهائية (ج) وضع جزئية كل خطوة . (د) إذا كانت الخطوة التالية هي الخطوة لحد التفاعل ، اكتب تميرا لهذا الممثل . (هـ) ارمض متى مقبول لإتالي التفاعل .



شكل ٣-٥

(أ) (١) A ، C ، F (٢) D ، E (٣) B

(ب) $2\text{A} + \text{C} \rightarrow \text{D} + 2\text{F}$ (أضف خطوات ١ ، ٢ ، ٣) .

(ج) (١) أحادية الجزئ ، (٢) ثنائية الجزئ (٣) ثنائية الجزئ .

(د) الممثل $[\text{A}] = [\text{H}^\bullet]$ ، لأن A مطلوب لتكوين الوسيط B .

(هـ) انظر شكل ٣-٥ .

مسألة ٢-٤ في المسألة ٣-٤ ، الخطوة $G \rightarrow 2E$ تمثل خطوة صفري ، فما هي G ؟
 • ناتج ثانوي .

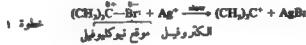
مسألة ٢-٤ يسر عن معدل التفاعل



بالتمثيل التالي : الممثل : $[(CH_3)_3C-Br] [Ag^+]$ &

الفرح ميكانيكية مقبولة من خطوتين مع بيان الإلكترونات وفيلات والنيوكليوفيلات التفاعلية .

• تشمل الخطوة المحددة المعدل كل من $(CH_3)_3C-Br$ ، Ag^+ ، فقط . ويجب أن يشترك أيون الأسيتات CH_3COO^- في خطوة سريعة تالية .



مسألة ٢-٤ بين الحمض القوي لكل من (١) H_2O (ب) Cl^- (ج) CH_3NH_2 (د) CH_3O^- (هـ) HNO_3 (و) CH_3OH (ز) H^- (ح) $:CH_3^-$ (ط) $H_2C=CH_2$.

• (١) H_3O^+ (ب) HCl (ج) $CH_3NH_3^+$ (د) CH_3OH (هـ) $H_2NO_2^+$ (و) $CH_3OH_2^+$ (ز) H_2 (ح) CH_4 (ط) $H_3CCH_3^+$.

مسألة ٢-٤ ما هي القواعد القوية ، إن وجدت ، القواعد المذكورة في مسألة ٢-٤ ؟

• (١) OH^- (ب) لا يوجد ، (ج) CH_3NH^- ، (د) CH_3O^{2-} ، (هـ) NO_3^- (و) CH_3O^- ، (ز) لا يوجد ، (ح) $H_2C=CH^-$ ، (ط) $H_2C=CH^-$. والقواعد في كل من (د) ، (ح) صعبة التكوين جداً ، ومن وجهة النظر العملية كل من CH_3O^- ، CH_3^- ليس له قواعد قوية .

مسألة ٢-٤ أي من المواد التالية متردد الخواص ؟ (١) H_2O (ب) NH_3 (ج) NH_4^+ (د) Cl^- ، (هـ) HCO_3^- (و) HF .

• (١) نعم ، وتصل H_2O^+ ، OH^- (ب) نعم ، وهي تصل NH_4^+ ، H_2N^+

(ج) كلا ، ولا تصطبغ استبدال H^+ (د) كلا ، ولا تصطبغ منح H^+ .

(هـ) نعم ، وتصل CO_3^{2-} ، H_2CO_3 ، $(CO_2 + H_2O)$ (و) نعم ، وتصل F^- ، H_2F^+

مسألة ٢-٤ علل السبب في أن حمض الأسيتيك ، CH_3COOH ، حمض أقوى في الماء منه في الميثانول CH_3OH .
 • يتبع الاتزان .



ناحية الجين أكثر من الاتزان



ويمكن أن ينتج هذا الفارق إذا كان CH_3OH قاعدة أضعف من H_2O ، قد لا تكون الحالة كذلك . وينشأ هذا الفارق الواضح من تلوّب الأيونات ، فالماء يلوّب الأيونات أفضل مما يلوّب الميثانول ، ولهذا فإن الاتزان يتحرك ناحية الجين لتكوين الأيونات التي تتلوّب بواسطة الماء .

مسألة ٤٧-٤٨ ما هي أقوى القواعد في كل من الأزواج التالية ؟ فسر ذلك (أ) PH_3 ، NH_3 (ب) Br^- ، Cl^- ؛ (ج) NH_2^- ، OH^- ؛ (د) HS^- ، F^- .

• (أ) NH_3 ؛ النتروجين أخضر حبيبا من الفوسفور ، ولهذا فإن انتشار الكثافة الإلكترونية عليه أقل .

(ب) Cl^- لنفس السبب المذكور في (أ) . (ج) NH_2^- ، فالكثافة الإلكترونية تتركز فوق نصف السطح ، في حين أنها في OH^- تتركز فوق ثلاثة أرباع السطح . (د) لا يمكن مقارنتها لأن F ، S تقعان في مجموعات ومعدرات مختلفة من الجدول الدوري .

الفصل الرابع

الهيدروكربونات

Alkanes

٤ - ١ التعريف

الألكانات عبارة عن هيدروكربونات متسلسلة (لا حلقية) تكون فيها بينها التسلسلة المتقاربة 'homologous series' ذات الصيغة العامة $C_n H_{2n+2}$ حيث n عدد صحيح . ولا يوجد بين هذه المركبات سوى روابط أحادية فقط ، ولهذا توصف بأنها متسلسلة .

مسألة ٤ - ١ (أ) استخدم الأرقام 1, 2, 3 لبيان الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين المتكافئة في البروبان $CH_3CH_2CH_3$. (ب) استبدل ذرة واحدة من كل نوع من الهيدروجين بمجموعة CH_3 . (ج) ما عدد الإيسمرات التي توجد في البيوتان C_4H_{10} ؟

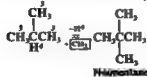


٤ - ١ - ١ بيوتان وإيبيبيوتان .

مسألة ٤ - ٢ (أ) استخدم الأرقام 1, 2, 3, 4... لبيان الأنواع المختلفة من ذرات الهيدروجين المتكافئة في (١) - ٤ بيوتان ، (٢) - ٤ إيسوبيوتان (ب) استبدل ذرة واحدة من كل نوع من الهيدروجين في مركبي البيوتان بمجموعة CH_3 ، (ج) أذكر عدد إيسومرات البنتان C_5H_{12} .

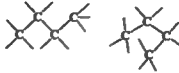


n-Pentane



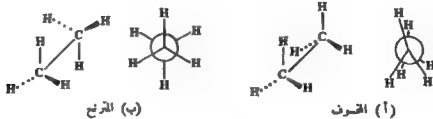
(ج) ثلاثة : هـ - بنتان ، إيسوبنتان ، وتيريفتان (٢٢ - ثنائي ميثيل بروبان) .

تصنع ذوات الكربون المرتبطة برابطة سيجما ، الدوران حول رابطة C-C ، ونتيجة لذلك ، تصنع أي سلسلة من ذوات الكربون المرتبطة بروابط أحادية ، أن تصنع أي شكل منحرج (شكل فراغي/ conformation) . ويوضح شكل ٤ - ١ ، اثنين من تلك الترتيبات أو الأشكال التي تصنعها أربع ذوات كربون متتالية . وحيث أنه لا يمكن عزل هذه الأشكال الفراغية ، فهي ليست إيسومرات .



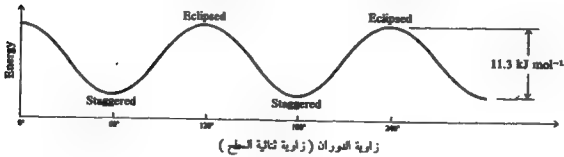
شكل ٤ - ١

ويسمى الشكلان الفراغيان المتطرفان للأيثان ، الخسوف و 'eclipsed' (شكل ٤ - ٢ (أ)) ، والمرتفع 'Staggered' (شكل ٤ - ٢ (ب)) .



شكل ٤ - ٢

ويقوم شكل ٤ - ٣ بتتبع طاقات الأشكال الفراغية عند دوران مجموعة CH_3 واحدة في الإيثان بمقدار 360° .



شكل ٤ - ٣

مسألة ٤ - ٣ (أ) هل المرتفع والخسوف هما الشكلان الفراغيان الوحيدان الممكنان للإيثان ؟ وضح الشكل الفراغي المفضل لبرزينات الإيثان عند درجة حرارة الغرفة . (ج) ما هي التغيرات التي تحدث للأشكال الفراغية عند رفع درجة الحرارة ؟

(أ) كلا . هناك أعداد لا نهائية من الأشكال الفراغية لما طالت بين تلك التي المرتفع والخسوف . وتبسيط الأمور ، فنحن نهم فقط بالأشكال الفراغية عند الطاقات الدنيا والقصوى .




(ب) الشكل المرتفع هو الشكل ذو الطاقة الدنيا (أقل طاقة) ، ولهذا فهو الشكل الفراغي المفضل .

(ج) الأشكال الفراغية المشابة للخسوف تصنع هي السائدة .

$$\begin{array}{ll}
 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} & (\omega) \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (1) \\
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} & (\alpha) \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\tau) \\
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} & (\beta) \qquad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \end{array} \quad (\delta)
 \end{array}$$

(١) يجب أن يحتوي المركب على تتابع من ثلاث روابط أحادية متتالية على الأقل حتى تكون له أشكال فراغية مختلفة ،
 (٢) ، (٣) ، (٤) لها مثل هذا التتابع ، أما (٥) ،



(1)  (3)  (v) 

• تفترض القيمة المحسوبة وجود دوران حر غير مقيد ، وهو فرض خاطئ ، وبني ذلك أن جميع الأشكال الفراغية محالة الوجود بنفس الدرجة . وبما أن معظم جزئيات الإيثانا لها أشكال فراغية من النوع (المربع) ، فإن المشوائية التركيبية تكون أقل من المحسوبة ، ويكون الأتروم أفضل للمشاهد أقل . وهذا الاختلاف أدى إلى مفهوم الأشكال الفراغية ذات العلاقات الخفيفة .

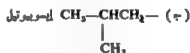
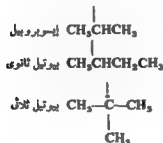
يبدل الحرف «ع» (عالي) كافي «ع- يوتان» على سلسلة غير متفرقة من ذرات الكربون ويبدل المقطع ليسو على وجود فرع من مجموعة مثيل CH_3 على ذرة الكربون قبل الأخيرة ، ومثال ذلك إيسوكتان



وتدل المقاطع «ثانوى» ، «ثالث» قبل اسم المجموعة على أن ذرة الهيدروجين قد نزع من ذرة كربون ثانوية **secondary** أو لثالية **tertiary**، على الترتيب ، وتصل ذرة الكربون الثانوية برابطين بترتين أخريين من الكربون ، بينما تتصل اللثالية بثلاث ذرات ، في حين تتصل الأولية **primary** إما بثلاث ذرات من الهيدروجين وإما بواحد هيدروجين وذرة من الكربون .

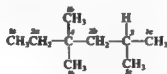
ويطلق أيضاً على ذرات الهيدروجين المتصلة بهذه الأنواع من ذرات الكربون ، أولية ، وثانوية وثلاثية (1° ، 2° ، 3°)
على الترتيب . وتتصل ذرة الكربون الرابعة بأربع ذرات من الكربون .

مسألة ٧ - أذكر أسماء مجموعات الألكيل المستنبطة من (أ) بروبان ، (ب) هـ - بيوتان ، (ج) إيسوبيوتان .



مسألة ٤-٨ استخدم الأرقام 1,2,3,4 لتصين ذرات الكربون ^١C ، ^٢C ، ^٣C ، ^٤C على الترتيب في

CH₃CH₂C(CH₃)₂CH₂CH(CH₃)₂ استخدم الحروف a, b, c, ... لبيان الأنواع المختلفة من ذرات الكربون ^١C ، ^٢C.



مسألة ٤ - ٥ اذكر أسماء إسموات النبتان المذكورة في مسألة ٤ - ٣ طبقاً لنظام الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية IUPAC



(ب) أطول سلسلة متتالية في



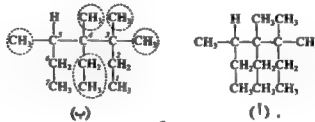
جاء أربع ذرات من الكربون ، ولذلك تسمى طبقاً لنظام IUPAC كستيل لييرتان . وترقم ذرات الكربون كما هو مبين بحيث يتصل التفرع CH_3 بذرة الكربون ذات أقل رقم ، وهي في هذه الحالة C^2 . ويصبح الاسم ٢-مethyl بيوتان ، وليس ٣-مethyl بيوتان . لاحظ وجود شرطة كفاصل بين الرقم وبقي الأحراف .

(ج) أطول سلسلة متجانسة في



يها ثلاث من ذرات الكربون ، وأصلها البروبان ، ويصبح اسم IUPAC ، ٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان . لاحظ استخدام المقطع ثنائي لبيان وجود فرعي CH_3 ، وتكرار الرقم ٢ يدل على وجود مجموعتي CH_3 على ذرة الكربون الثانية . وفصل فولة بين الأرقام كما تفصل فولة بين الأرقام والكلمات .

مسألة ٤ - ٥ : أذكر اسم المركب في شكل ٤ - ٤ (أ) طبقاً للنظام IUPAC .



• أطول سلسلة من ذرات الكربون المتتالية يها ٧ ذرات (أنظر شكل ٤ - ٤ (ب)) ، ويسمى المركب هبتان . لاحظ ، كما كتب ، أن هذه السلسلة الطويلة متعينة وليست خطية . ضع دائرة حول فرع مجموعات الألكيل ، ثم رقم ذرات الكربون بالترتيب في السلسلة ، بحيث تكون أقل ذرات الكربون رقماً هي الأولى في الرسم . ويصبح الاسم ٤ - إيثيل - ٣،٣،٤،٤ - رباعي ميثيل هبتان ، لأن إيثيل تسبق ميثيل .

٤ - ٢ تخضع الاكتات

تفاعلات ليس بها تفاعل في الهيكل الكربوني

١ - احتزال هاليدات الألكيل (RX ، $\text{F}=\text{X}$ ، Cl ، Br أو I) استبدال الهالوجين بالهيدروجين () .



(د) من طريق المركبات الضوئية المعدنية (كاتلف جرينيارد) . تتفاعل هاليدات الألكيل مع المنضوم أو البورون أو الآليوم . الخاف . تصلي مركبات عضوية معدنية "organometallics" يها موقع كربانيون قاعدي .



والنتيجة النهائية استبدال X بذرة هيدروجين .

$$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$$


ایسویو تان

يمكن ازواج مجموعتي R بفضائل RBr ، RCl ، RI مع الصوديوم أو البوتاسيوم . وتكون حصة الناتج أفضل ما يمكن بالنسبة لماليدات الألكيل الأحادية ^(١) (٦٠٪) وأقلها بالنسبة لثلاثية ^(٢) (١٠٪) (تفاعل فورتز wurtz reaction).



Corey-House synthesis وهي طريقة أفضل للازدواج ، وهي تخليق كودي هاوس

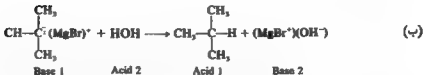
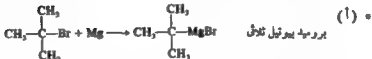


مسألة ١ - أكتب المعادلات التي تبين نواتج التفاعلات التالية :

(أ) ٢ - برومو - ٢ - ميثيل پروبان + منسيوم في الأثير الجاف

(ب) الناتج من (أ) + H_2O

(ج) الناتج من (أ) $D_2O +$

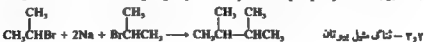
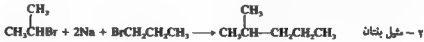


(ج) يقوم كارباميون اليوتیل الثلاثی باستقبال کاتيون ديو تير يوم ليکون ۲ - شيل - ۲ - ديوتيريوبان $(CH_3)_3CD$.

مسألة ٤- ١٢ أكتب الصيغ التركيبية واذكر أسماء الألكانات ، طبقاً لنظام IUPAC ، التي تتكون عند تقاطع واحد مول من

كل من ١ - بروميروبان ٤ ، ٢ - بروميروبان مع ٢ مول من الصوديوم

• يتكون خليط من ثلاثة الكافيات :



٤- الخواص الكيميائية للكائنات

لا تفاعل الألكانات إلا تحت ظروف شديدة .

١- التكسير الحراري (التكسير) (Δ) في غياب الأكسجين) .

الكائن $\xrightarrow{\Delta}$ خليط من الهيدروكربونات الأصغر حجماً .



مسألة ٤- ١٣ (أ) لماذا كانت الألكانات خاملة ؟ (ب) لماذا تنكسر روابط C—C بدلاً من روابط C—H عند التكسير الحراري للألكانات ؟ (ج) حل الرغم من أن احتراق الألكانات عملية طاردة قوية للحرارة ، فلماذا لا تحدث عند درجات الحرارة المتوسطة . فسر ذلك .

• (أ) يوجد عادة في الموقع النشط في جزيء ما ، زوج من الإلكترونات غير المرتبطة أو أكثر ، أو رابطة ثنائية أو ذرة بها نقص في الإلكترونات ، أو ذرة تعيق ثنائيتها التمدد . ولا تشمل الألكانات على أي من هذه المواقع النشطة .

(ب) متوسط طاقة الرابطة C—C $(\text{kJ mol}^{-1} = 347)$ (أقل من متوسط طاقة الرابطة C—H $(\text{kJ mol}^{-1} = 410)$ (kJ mol^{-1}) .

(ج) التفاعل شديد البطء عند درجة حرارة الغرفة نظراً لأن ΔH^\ddagger عالية جداً .

٣- الهلجنة Halogenation



(نشاط X_2 : $\text{I}_2 < \text{Br}_2 < \text{Cl}_2 < \text{F}_2$ لا يتفاعل) .

وفيما يلي ميكانيكية كلورة الميثان :



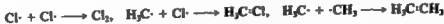
ويمكن الحصول على الإيثانيل المطلوب من الضوء فوق البنفسجي أو بالتسخين .



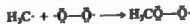
ويتمثل حاصل جمع خطوات التوال ، التفاعل الكلي ،



وتتكون في خطوات التوال نفس الشقوق الحرة الوسيطة ، وهي $\text{Cl}\cdot$ ، $\text{CH}_3\cdot$ ثم تستهلك وتتسبب السلسلة في بعض الحالات المتأخرة ، عندما يقوم شقان حران وسيطان بتكوين رابطة تساهمية :



وتقوم المخططات بأيقاف توال السلسلة ، بتفاعلها مع الشقوق الحرة الوسيطة ، وذلك ذلك :



ويجب أن يستهلك الخليط قبل حدوث الكلورة .

وفي حالة الألكانات الأكثر تعقيداً ، يسلّي أنترج ذرات هيدروجين مختلفة النوع ، نواتج إيسومرية مختلفة . وهناك ثلاثة عوامل تقوم بتحديد الحصة النسبية لنواتج الإيسومري .

(١) عامل الاحتمالية . ويحدد هذا العامل كل عدد كل نوع من أنواع ذرات الهيدروجين في الجزيء .

ومثال ذلك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ به ست ذرات هيدروجين $^\circ 1$ متكافئة ، وأربع ذرات هيدروجين $^\circ 2$ متكافئة . وإحتمالات نزع ذرة هيدروجين $^\circ 1$ بذلك تصبح ٦ : ٤ أو ٣ : ٢ .

(٢) نشاط ذرات الهيدروجين . ترتيب نشاط ذرات الهيدروجين هو $^\circ 3 < ^\circ 2 < ^\circ 1$.

(٣) نشاط X . ذرة الكلور الأكثر نشاطاً قليلة الاختيار ، وهي أكثر تأثراً بمعامل الاحتمالية .

أما ذرة البروم ، الأقل نشاطاً ، فهي أكثر اختياراً وأقل تأثراً بمعامل الاحتمالية . ويمكن تلخيص ذلك في مبدأ النشاط والاختيارية 'Reactivity - Selectivity Principle' : إذا كان الصنف المهاجم أكثر نشاطاً ، فإنه يكون أقل اختيارية ، وتكون حصة التفاعل أقرب ما يمكن إلى الحصة المتوقعة من عامل الاحتمالية .

مسألة ٤ - ١٤ (١) أذكر مشتقات أسدئ البروم لكل من (i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، (ii) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$. (ب) تباها بالأيسومر الذي له السيادة في كل حالة . علما بأن ترتيب نشاط الهيدروجين نحو البرومة هو .

$$^\circ 1 < ^\circ 2 < ^\circ 3 \quad (1)$$

• (١) هناك نوعان من ذرات الهيدروجين ، ويرجع إيسومران محتملان لكل مركب : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (i) ،



(ب) في تفاعل البرومة ، يتطلب عادة الفرق في الفاعلية تماماً ، كل تأثيراً الاحتمالية في تحديد حصة النواتج (i) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ يتكون باستبدال ذرة هيدروجين $^\circ 2$ ، (ii) يتكون $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ باستبدال ذرة هيدروجين $^\circ 1$.

مسألة ٤ - ١٥ باستخدام طاقات تفكك الرابطة للمركب X_2

I_2	Br_2	Cl_2	F_2	X_2
١٥١ +	١٩٣ +	٢٤٣ +	١٥٥ +	$\Delta H / \text{kJmol}^{-1}$

وضح أن الخطوة الابتدائية لخلطة الألكانات



ليست محددة المعدل

• لا توجد هناك علاقة حادة بين ΔH° وبين ΔH التفاعل . وفي هذا التفاعل ، تتباين كل من ΔH° ، ΔH وفي حالة الانقسام المتكافئ البسيط من هذا النوع ، يكون للفرق الحرة المتكونة نفس إتالي الحالة الانتقالية . وعلى هذا الأساس وحده ، يجب أن يكون البروم له أسدئ ΔH ، ΔH° هو أسدئ في التفاعل . وبالمثل ، يجب أن يكون الكلور ، وله أكبر ΔH ، ΔH° هو أقلها سرعة في التفاعل . ومع ذلك فإن الترتيب للتميل لمعدلات التفاعل هو

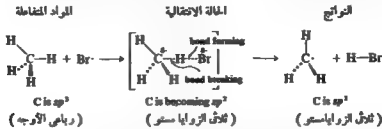


وعلى ذلك فإن خطوة البدء ، ليست هي المحددة للتفاعل .

مسألة ٤ - ١٦ ارسم المواد المتفاعلة والحالة الانتقالية والناتج في التفاعل .



• في الحالة الانتقالية ، ينفذ البروم خواص الشق المريناً تصبح ذرة الكربون شقاً ، وبذلك تصنف كلا الترتين جزئياً بصفات الشق كما هو موضح بالرسم ٥٠ . ويحضر تجميع ذرة الكربون إلى التغيرات التالية :



مسألة ٤ - ١٧ برومة الميثان ، مثل الكلورة ، طاردة للحرارة ، ولكنها تم بمعدل أبطأ تحت نفس الظروف . فسر ذلك على ضوء العوامل التي تؤثر على معدل التفاعل ، بافتراض أن الخطوة المحددة للتفاعل هي :



• إذا كان لدينا تركيزاً متكاملاً من CH_4 ، $\text{Cl}\cdot$ أو $\text{Br}\cdot$ ، فإن فرصة الاصطدامات يجب أن تكون متسوية . ونظراً لأن التفاعلين متشابهان ، فإن ΔS^\ddagger لكل منهما تكون هي نفسها تقريباً ، ويجب أن يميز الفرق إلى ΔH^\ddagger ، وهي أقل الكلور (١٧ kJ mol^{-1} ضئلاً) فبروم (٧٥ kJ mol^{-1}) .

مسألة ٤ - ١٨ - ميثيل بيوتان به ذرات هيدروجين 1° ، 2° ، 3° ، كما هو مبين :



(أ) استخدم منحنيات الإنتالبي - تقدم التفاعل ، الخاصة بنزع كل نوع من ذرات الهيدروجين بواسطة $\text{X}\cdot$.

(ب) تحس العلاقات بين (i) ثبات الحالات الانتقالية ، (ii) قيم ΔH^\ddagger ، (iii) ثبات الشقوق الألكيلية ، (iv) معدلات انزعاج ذرات الهيدروجين .

• (أ) انظر شكل ٤ - ٥ .

(ب) (i) $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ ، لأن إنتالبي الحالة الانتقالية TS_2^\ddagger هو الأكبر ، وإنتالبي TS_3^\ddagger هو الأصغر $\Delta H_3^\ddagger < \Delta H_2^\ddagger < \Delta H_1^\ddagger$.
 (iv) $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$ ، $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$.

مسألة ٤ - ١٩ اذكر الفروق في خواص الحالات الانتقالية ، ثم قارن بينها أثناء عملية الكلورة والبرومة ، والتي تفسر النشاط الخلف لكل من ذرات الهيدروجين 1° ، 2° ، 3° .

• يمكن تلخيص الفروق كما يلي :

الكلورة	البرومة
١ - زمن الحالة الانتقالية	في لوائح التفاعل
٢ - مدى انكسار رابطة C-H	في لوائح التفاعل
٣ - صفة الشق المر للكربون	أقل ، $\text{H}_2\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Cl}$ ، أكثر ، $\text{H}_2\text{C}\cdots\text{H}\cdots\text{Br}$
٤ - الحالة الانتقالية أكثر شها	أقل ، أكثر بالتتابع

[illegible]

ويمكن إدخالها بين رابطة C—H كما هو موضح في حالة البنتان .



Isomerization : الأيسمرة :



مسائل التسمية

مسألة ٤ - ٢١ بين تراكيب جميع لإسومرات البنتان C_5H_{12} ، ثم اذكر أحدها تباراً لنظام IUPAC.

• أكتب أولاً تركيب أطول السلسلة ، ثم أنتهها بالسلسلة الأصغر التي تحتوي على مجموعة أو أكثر من مجموعات الألكيل المشتقة . ويمكن تلافى ازدواجية الإسمرات إذا كانت النسبة سليمة .

وأطول سلسلة تتكون من خمس ذرات من الكربون هي سلسلة البنتان نفسه $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ والسلسلة التالية لها في الطول بها أربع ذرات من الكربون (بيوتان) . وتوضع مجموعة CH_3 في مكان ما على السلسلة لتتكون مركباً من خمس ذرات من الكربون . ولا يمكن وضع مجموعة CH_3 على ذرات الكربون الطرفية ، لأن ذلك يعطي البنتان مرة أخرى . وعند البحث عن لإسومرات لا تستبدل أبداً مجموعة الألكيل على الكربون الطرفي ، لأن ذلك لن يؤدي إلا إلى إطالة السلسلة فقط . ويحلى استبدال مجموعة CH_3 على أي من ذرى الكربون الوسطيين مركب ٢ - ميثيل بيوتان .



لاحظ أن السلسلة ترقم بالترتيب ، بحيث تصبح ذرة الكربون الأقل رقماً هي التي تحصل مجموعة الألكيل . وبما أن كلا من الصيغتين التركيبيتين المرفقتين أعلاه هما نفس الاسم فهما متماثلتان .

ولنأخذ في الاعتبار الآن سلسلة من ثلاث ذرات من الكربون . ويجب إضافة ذرى كربون على هذه السلسلة ولكن لا توضع أيهما على الكربون الطرفي . وعند وضع مجموعة إيثيل (CH_2CH_3) على ذرة الكربون الوسطى ، يتكون كذلك ٢ - ميثيل بيوتان ، وهو نفس المركب الموضح أعلاه .



٢ - ميثيل بيوتان (إسوبيوتان)

ويترتب على ذلك أن ذرة الكربون الباقيتين ، يجب أن يوضع على صورة مجموعتي ميثيل CH_3 ، على ذرة الكربون الوسطى ، لتكوين ٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان .



٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان (نيوبنتان)

مسألة ٤ - ٢٢ اكتب الصيغ التركيبية لاسمورات الهكسان الخمسة ، ثم اذكر أحدها بنظام IUPAC.

• أطول سلسلة هي الهكسان $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. وعندما نستخدم سلسلة من خمس ذرات من الكربون ، فإنه "يمكن وضع مجموعة CH_3 على ذرة الكربون الثانية أو الرابعة لتكوين ٢ - ميثيل بنتان ، أو ذرة الكربون الثالثة لتصل إلى أسوسر آخر هو ٣ - ميثيل بنتان .

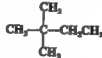


٢ - ميثيل بنتان

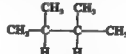


٣ - ميثيل بنتان

وعندما نستخدم سلسلة من أربع ذرات من الكربون ، يجب إضافة مجموعة CH_2CH_3 ، أو مجموعتي CH_3 على هيئة فروع ليصبح المجموع الكلي ست ذرات من الكربون . ويجب استبعاد إضافة مجموعة CH_2CH_3 أي مكان بالسلسلة ، لأن ذلك سيؤدي إلى إطالة السلسلة ، كذلك تضاف مجموعتي الميثيل CH_3 على ذرات الكربون الوسطى فقط ، وذلك لتجنب إطالة السلسلة . وعند إضافة المجموعتين على نفس ذرة الكربون ، يتكون الأيسومر ٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان ، أما إذا أضفنا مجموعة CH_3 على كل من القوتين الوسطيتين ، فإن الناتج يتكون الأيسومر الباقى ٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان .

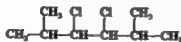


٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان



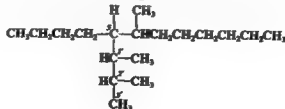
٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان

مسألة ٤ - ٢٣ اكتب الصيغ التركيبية لكل من (أ) ٤،٣ - ثنائي كلورو - ٥،٢ - ثنائي ميثيل هكسان (ب) ٥ - (٢،١) - ثنائي ميثيل بروميل (ج) ٦ - ميثيل هوديكسان . (توضيح عامة مجموعات الفروع المطبقة بين أقواس) .



• (أ)

(ب) فصل المجموعة إلى داخل الأقواس بذرة الكربون الخامسة ، وهي عبارة عن مجموعة بروميل متصل بها مجموعتا CH_3 على ذرة الكربون الأول والثانية فيها (مرة ١ ، ٢) مع بداية الترقيم من ذرة الكربون المرتبطة .



مسألة ٤ - ٤ أذكر أسماء المركبات التالية طبقاً لنظام IUPAC

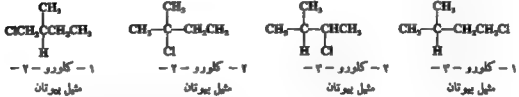


• (١) ٢،٢،٢ - ثلاث ميثيل بنتان . (ب) تتبصر السلسلة الأولول حل حشر ذرات من الكربون ، وتوجد مجموعة إيسوبوتيل حل ذرة الكربون الخامسة . والاسم هو ٥ - (ميثيل بروبيل) ديكان أو ٥ - إيسوبوتيل - ديكان .

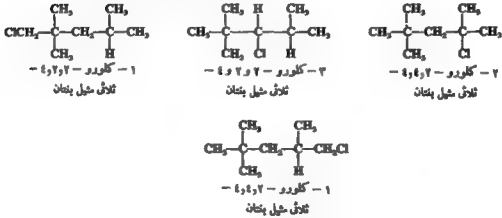
مسألة ٤ - ٥ اكتب الصيغ الكيميائية واذكر الأسماء طبقاً لنظام IUPAC ، لكل مشتقات الكلور الأحادية المركبات ، (١) لإسوبنتان $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ (ب) ثلاث ميثيل بنتان $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_3$.
• (١) بما أن هناك أربعة أنواع من ذرات الهيدروجين المتكافئة .



لذلك يوجد أربعة إيسومرات :



(ب) توجد أربعة إيسومرات لأن هناك أربعة أنواع من ذرات الهيدروجين $(CH_3)_3CCH_2CH_2CH_2CH_3$



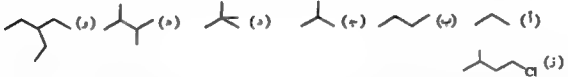
مسألة ٤ - ٦ اكتب الصيغ التركيبية واذكر أسماء IUPAC لجميع مشتقات ثنائي البروم مركب البروبان .

• تفرع ذرات البروم أولاً حل نفس ذرة الكربون ، ثم حل ذرات مختلفة .



١ - ثلاث بروموبروبان ٢ - ثلاث بروموبروبان ٣ - ثلاث بروموبروبان ٤ - ثلاث بروموبروبان

مسألة ٤-٢٧ أكتب أشكالاً هيكلية لمصغى التركيبة لكل من (أ) بروبان ، (ب) بيوتان ، (ج) إيسوبيوتان ، (د) ٢،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان ، (هـ) ٣،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان ، (و) ٢ - أميل بنتان ، (ز) ١ - كلورو - ٢ - ميثيل بيوتان .
 • في هذه الطريقة تكتب روابط C — C فقط وكل المجموعات الوظيفية المرتبطة بالكربون . وتستخدم زوايا تقريبية للروابط .



مسألة ٤-٢٨ اصط أرقاماً من (١) للأقل إلى (٣) للأعلى لدرجات التسمية للأيسومرات التالية ، دون استخدام كتاب أو جدول ، ٢،٢ ثنائي ميثيل بيوتان ، ٢ - ميثيل بنتان ، هـ - هكسان وضع أساس الترتيب المقترح .

• (راجع مسألة ٢-١٥) . اختر أولاً الحالات المتطرفة . هـ - هكسان (٣) به أطول سلسلة وله أقل درجة غليان . ٢،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان (١) هو أكثرها استدارة ، وله أصغر مساحة للسطح ، وهذا تكون له أقل درجة غليان . ٣ - ميثيل بنتان (٢) .

مسألة ٤-٢٩ كيف تخضر (أ) ٢ - ميثيل بنتان من $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ، (ب) إيسوبيوتان من كلوريد أيسوبوتيل ، (ج) ٢ - ميثيل - ٢ - ديوتيريوم بيوتان من ٢ - كلورو - ٢ - ميثيل بيوتان . وضع جميع الخطوات .

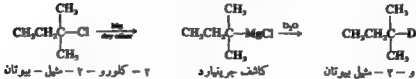
• الألكان والمركب الإيتالي هما نفس الهيكل الكربوني



(ب) كلوريد الألكيل والألكان هما نفس الهيكل الكربوني

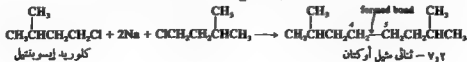


(ج) يمكن أن يرتبط الديوتيريوم بالكربون يتفاعل D_2O مع كاشف جرينيارد



مسألة ٤-٣٠ يتفاعل RCl مع الليثيوم في محلول الأثير ليصل RLi الذي يتفاعل مع الماء ليكون إيسوبنتان . ويتفاعل RCl كذلك مع الصوديوم ليصل ٧،٢ - ثنائي ميثيل أوكتان ، فما هو تركيب RCl ؟

• لتعيين تركيب مركب ما من تفاعلاته • يجب تحديد النواتج أولاً ، ثم يستنتج تكوينه بعد ذلك من التفاعلات . ويجب أن يكون ناتج التفاعل مع الصوديوم (فودتر) ، جزيئاً مستقلاً تكونت فيه رابطة الكربون - كربون بين الذرة الرابعة والخامسة من ٧،٢ - ثنائي ميثيل أوكتان . ومركب RCl الوحيد الذي يعطي هذا الناتج هو كلوريد إيسوبنتيل :



$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{H}} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

مادة ٤-٣٩ من خطوات التصديرات التالية : (أ) بربان إلى $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ، (ب) بربان إلى ٢ - ميثيل
 بوتان ، (ج) $^{14}\text{CH}_3\text{Cl}$ ، $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2$ ، $^{14}\text{CH}_2$ ، $^{14}\text{CH}_2$ ، و $^{14}\text{CH}_3$.

(د) يصفى الجزء المتبقى بازواج هاليد إيسوبروبيل . ويفصل برومة البربان عن كلورته لأن نسبة هاليد إيسوبروبيل
 إلى هاليد ٥-بربييل هي ١/٦ : ٤/٤ في العروبة ، أما في الكلورة فهي ١/٦ : ٨٤/٤٤ فقط (انظر مادة ٤-٢٠) .



سؤال ٣٢ - ١: كيف يمكن تمييز المركبات البوتيرية التالية: (أ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$ ، (ب) $\text{CH}_3\text{DCH}_2\text{D}$ ، (ج) $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{H}$



مسألة ٤-٣٣ يقوم رباحي إثيل الرصاص $Pb(C_2H_3O_2)_4$ بحفز كلورة الميثان في النظام عند $100^\circ C$. نسر ذلك على ضوء
ميكانيكية التفاعل.

• تفكك رابطة Pb-C في رابع إيثيل الرصاص تفككاً مكافئاً بالحرارة بسهولة تامة .



ثم يقوم اثنى CH_3CH_2 بجريد ثنى الكلور Cl^* الذى يبدأ خطوات التوالى .



مسألة ٤ - ٣٤ تم الكلورة الأحادية للهيدروكربونات بواسطة هيبوكلوريت البوتيل الثلاثي



أكتب خطوات الله الى هذا الضاحل ، إذا كانت خطوة الإيهام .



• يجب أن تقود خطوات التحويل إلى الفواتج ، وتكون كذلك شفوياً حرة لتفهم التفاعل التسلل ودرجة تكوين H_2O إلى

إمكانية انزعاج الهيدروجين من RH بواسطة BuO^- ؛ وليس بواسطة Cl^- ، والخطوات هي:



والشقوق الدافئة السلسلة هي R^{\bullet} ، $t\text{-BuO}^{\bullet}$

مسألة ٤ - ٣٥ احسب حرارة احتراق الميثان عند ٢٥°م إذا علمت أن متوسط طاقة الرابطة لكل من $\text{O}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}=\text{O}$, $\text{C}-\text{H}$ هي ٤١٥ ، ٤٩٨ ، ٨٠٢ ، ٤٦٣ kJ mol^{-1} على الترتيب .

• أكتب أولاً المعادلة المتزنة لتفاعل



ثم تحسب طاقات الروابط التي كسرت ، وعلى عمليات ماصة لحرارة ذات ΔH موجبة .



وتحسب بعد ذلك طاقات الروابط المتكونة ، وتكوين الروابط طارد لحرارة ، وهذا فان تم ΔH تصبح سالبة



والناتج التفاعل هو حاصل جمع هذه القيم :

$$\text{kJ mol}^{-1} \quad 802 - = 1802 - 1660 - 996 + 1660 +$$

مسألة ٤ - ٣٩ لماذا كانت الميكانيكية التالية لكلورة الميثان غير مقبولة ؟ طاقة الضوء اللازم لابتداء كلورة الميثان

$$\text{كانت } 199 \text{ kJ mol}^{-1}$$



• لا تكن الخاطئة التي قيمتها ٢٩٣ kJ mol^{-1} ، لتفكيك رابطة $\text{C}-\text{H}$ التي تحتاج إلى ٤٣٥ kJ mol^{-1} ، وبني على ذلك أن تفكك الميثان لا يمكن أن يكون خطوة الابتداء . والخطة الأخيرة غير مقبولة لأنها تنبئ السلسلة ، ولا تتفق مع الحقيقة المعروفة ، بأنه يمكن كلورة بضعة آلاف من جزيئات الميثان ، بتأثير فوتون واحد من الطاقة .

مسألة ٤ - ٣٧ تباً بنسب الأيسومرات المتكونة أثناء الكلورة الأحادية ، عند درجة حرارة الغرفة ، لكل من :

(أ) ٣،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان ، (ب) ٢ - ميثيل بيوتان . الترتيب النسبي لنشاط هو ٣ (٥،٠) ، ٢ (٣،٨) ، ١ (١،٠) .

• (انظر مسألة ٤ - ٢٠) .

(أ) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ به نوعان من ذرات الهيدروجين المتكافئة . ويؤدي استبدال واحدة من الاثنى عشر ذرة

هيدروجين ^١ لتكافئة إلى تكوين ١ - كلورو - ٣،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان و $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. أما

استبدال ذرة واحدة من ذرات الهيدروجين ^٢ فيطي ٢ - كلورو - ٣،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان و $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

ويزيد نشاط ذرات الهيدروجين ^٣ خمس مرات عن نشاط ذرات الهيدروجين ^١ .

عدد ذرات الهيدروجين	النشاط النسبي	النشاط الوزني	النسبة	الحصيلة %
١٢	× ١	= ١٢	١٢/١٢	= ١٠٠
٢	× ٥	= ١٠	١٠/١٢	= ٨٣,٣
المجموع ٢٢				

(ب) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$ به أربعة أنواع من ذرات الهيدروجين كما هو موضح بالأرقام الصغيرة ١، ٢، ٣، ٤، ٥.

النوع	العدد	النشاط النسبي	النشاط الفوري	النسبة	الحصيلة %
١	٦	١٠٠	٦٠	$21,6/1$	٢٧,٨
٢	٢	١٠٠	٢٠	$21,6/4$	١٣,٩
٣	١	٥٠	٥٠	$21,6/5$	٢٣,١
٤	٢	٢٠	٧,٧	$21,6/7,7$	٣٥,٢
المجموع ٢١,٦					

مسألة ٤ - ٣٨ صبر عن اختيارية ونشاط H_2C ، وذلك عل ضوء حسيلة المركبات الناتجة من إدخال الميثيلين في



• (س ١٧)

احسب حسيلة التفاعل بافتراض أن عامل الاحتمالية هو المهم فقط ، ثم قارن الحسيلة المحسوبة والمشاهدة .

ذرات الهيدروجين	النسبة % ١٠٠ =	الحسيلة المحسوبة %	الحسيلة المشاهدة %
١	٦	$12/1$	٤٨
٢	٤	$12/4$	٣٥
٣	٢	$12/2$	١٧
المجموع ١٢			

وهذا الاتفاق التجريبي يوفق صفة الفرض بأن الميثيلين من أكثر الأصناف فعالية وأقلها اختيارية في الكيمياء العضوية .

مسألة ٤ - ٣٩ أذكر الألكانات التي تتركب من ١ إلى ٨ ذرات من الكربون ، والتي يمكن لها أن تتفاعل مع ديازوميثان CH_3N_2 ، ويتم فيها إدخال الميثيلين لتصل ناتجاً واحداً .

• بما أن إدخال مجموعة الميثيلين يتم بطريقة عشوائية ، فإن تلك المركبات التي تتكافأ فيها جميع ذرات الكربون هي فقط التي تسمى ناتجاً واحداً . وهذه المركبات هي CH_4 ، CH_3CH_3 ، $(CH_3)_2C$ ، $C-(CH_3)_2$.

مسألة ٤ - ٤٠ (أ) اكتب صيغ كل المركبات المحصلة التي تتكون عند كلورة الميثان . (ب) ما هي الظروف التجريبية التي تضمن حسيلة جيدة من مشتق أحادي الكلور ؟

• (١) CH_3Cl ، CH_2Cl_2 ، $CHCl_3$ ، CCl_4 .

من السهل إيقاف المخلطة عند CH_3Cl . وعند تفاعل كيات جزيئية متكافئة من CH_4 و Cl_2 ، يتكون خليط من كل من هذه النواتج الأربعة . وإذا استعملت زيادة من CH_4 ، تضمن حسيلة CH_3Cl كثيراً ، حيث أن فرص اصطدام Cl مع جزيء الميثان ، تفوق فرص اصطدامه مع مشتق تمت كلورته .

الفصل الخامس

الكيمياء الفراغية STEREOCHEMISTRY

١ - ١ الأيسوميرية الفراغية STEREOISOMERISM

تشابه الأيسومرات الفراغية في نظام ارتباط الذرات بها ، ولكنها تختلف في الطريقة التي ترتب بها هذه الذرات في الفراغ . وتيوب هذه الأيسومرات طبقاً لخواصها التناظرية على ضوء بعض عناصر التناظر المحددة وأهمها :

١ - مستوى التناظر 'Symmetry plane' وهو يقسم الجزيء إلى نصفين متكافئين ، ويمكن تخيله بمرآة وضمت داخل الجزيء ، بحيث يبدو نصف الجزيء كصورة مرآتية للنصف الآخر .

٢ - مركز (نقطة) التناظر 'center (point) of symmetry' ، وهي نقطة في مركز الجزيء يمكن أن يمد إليها خط من أي ذرة ، بحيث إذا امتد هذا الخط مسافة مساوية وراء هذا المركز ، فإنه يقابل ذرة أخرى من نفس النوع .

ولا يتطابق الأيسومر القيرالي الكيرال 'chiral' مع صورته في المرآة ، ولا يتوفر به مستوى أو مركز لتناظر . وتسمى الصورة المرآتية غير المتطابقة أنانتيومرات 'enantiomers' ، ويسمى الخليط المتكون من أعداد متساوية من الجزيئات من كل أنانتيومر بالصورة الراسمية 'racemic form' ، كما يسمى تحول الأنانتيومر إلى الصورة الراسمية بالتحول الراسمي 'racemization' والحل 'resolution' هو فصل الصورة الراسمية إلى الأنانتيومرات المفردة . وتسمى الأيسومرات الفراغية التي ليست بينها علاقة الصور المرآتية ، بالدياستيريومرات 'diastereomers' .

والجزيئات التي تتغير على مستوى تناظر أو مركز تناظر ، تكون صورها المرآتية متطابقة ، وتسمى لا كيرال 'achiral' .

٢ - ١ الأيسوميرية الضوئية OPTICAL ISOMERISM

عند مرور الضوء المستقطب (الضوء الذي يتذبذب في مستوى واحد فقط) ، خلال مادة من نوع الكيرال ، فإنه يخرج منها متذبذباً في مستوى مختلف . وتسمى الصورة المرآتية التي تغير مستوى الضوء المستقطب في اتجاه عقارب الساعة (إلى اليمين) كما يراها المشاهد ، عملية الدوران 'dextrorotatory' وتسمى الصورة المرآتية التي تغيره إلى اليسار ، عكسية الدوران 'levorotatory' وترمز للملانات (+) ، (-) إلى الدوران إلى اليمين وإلى اليسار على الترتيب . ونظراً لوجود هذا النشاط الضوئي ، تسمى الأنانتيومرات بالأيسومرات الضوئية . والصورة الراسمية (±) غير نشطة ضوئياً ، لأنها لا تغير مستوى الضوء المستقطب .

والدوران النوعي $[\alpha]_D^{25}$ عكسية طيحية أسمية لأي أنانتيومر ، وهي مع ذلك تختلف باختلاف المذيب المفضل ، ودرجة الحرارة (T بالدرجات المئوية) وطول موجة الضوء المستعمل (λ) ، وهي تحسب من الدوران المشاهد α كما يلي :

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{lc}$$

حيث l = طول الأنبوبة بالديسمترات (dm)
 c = $\left\{ \begin{array}{l} \text{التركيز بالجرام سم}^{-3} \text{ للمحلول} \\ \text{الكثافة بالجرام سم}^{-3} \text{ للسائل النقي} \end{array} \right.$

مسألة ١-٥ أنابيب ١٥ سم من أناتايومر في الإيثانول ليحل ٥٠ سم^٣ من المحلول . أوجد الدوران النوعي عند ٢٠° في ضوء الصوديوم ($\lambda = 589.3 \text{ nm}$ عند خط D) ، إذا كان الدوران المشاهد لهذا المحلول قيمته $+2.79^\circ$ في أنبوبة بولاريمتر طولها ١٠ سم .
 • أولا ، يتم تمثيل البيانات إلى الوحدات الملائمة ، ١٠ سم = ١ ديسيمتر (dm) والتركيز وهو ١٥ سم^٣ في ٥٠ سم^٣ = ٠.٣ سم^٣ ، وبذلك يصبح الدوران النوعي .

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{2.79}{(0.3)(1)} = +9.3^\circ \text{ (في الإيثانول) .}$$

مسألة ٢-٥ احسب الدوران المشاهد في المسألة ١-٥ إذا : (أ) تم القياس في أنبوبة بولاريمتر طولها ٥ سم ، (ب) خفف المحلول من ٥٠ سم^٣ إلى ١٥٠ سم^٣ ، وتم تعيين الدوران في أنبوبة طولها ١٠ سم .
 • (أ) الدوران المشاهد هو

$$[\alpha]_D^{20} = +9.3^\circ = (0.3)(10) = +3.9^\circ$$

ويؤدي تصنيف طول أنبوبة البولاريمتر إلى السباح نصف عدد الجزيئات بالتأثير على مستوى الضوء المستقطب ، ويصبح الدوران $1/2$ القيمة السابق مشاهدتها ($+3.9^\circ$) .

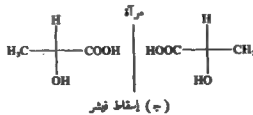
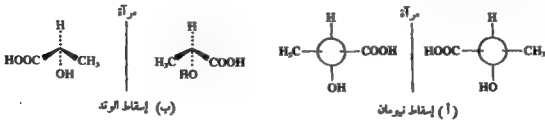
(ب) التخفيف من ٥٠ سم^٣ إلى ١٥٠ سم^٣ يتسبب في نقص التركيز إلى الثلث ، ويقل الدوران بنفس النسبة . ومضاطعة طول الأنبوبة يضاعف الدوران ، والدوران المشاهد يساوي $1/2$ ما جاء في (أ) .

$$[\alpha]_D^{20} = +9.3^\circ = (0.1)(10) = +1.9^\circ$$

مسألة ٣-٥ كيف يمكن إثبات أن الدوران إيجابي المشاهد ومقداره $+60^\circ$ هو في الحقيقة ليس دوراناً يساريّاً مقداره -300° .

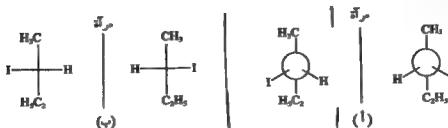
• تصنيف التركيز أو طول الأنبوبة ، ينصف عدد الجزيئات التي تؤثر على مستوى الضوء المستقطب ويصبح الدوران $+30^\circ$ إذا كانت المادة عينية الدوران ، أو -100° إذا كانت يسارية الدوران .

كثير من الجزيئات العضوية من نوع الكيرال ، لها ذرة كربون واحدة على الأقل (مشار إليها بنجمة) ، مرتبطة بأربع ذرات أو مجموعات مختلفة ، وتسمى مثل هذه الذرة مركز كيرال 'chiral center' ويمكن تمثيل الأناتايومرات الكيرالية بصيغ ذات مساحيق مستوية كما هو موضح في حالة حمض اللاكتيك $\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{COOH}$ في شكل ١-٥ . وتقع ذرة الكربون الكيرالية في تقاطع إسقاط ليفر 'Fischer projection' شكل ١-٥ (ج) ، وتبرز المجموعات الألفية نحو المشاهد ، في حين تبرز المجموعات الخلفية بعيداً عن المشاهد .



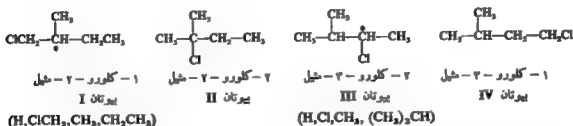
شكل ١-٥

مسألة ٥ - ٤ ادرس (أ) إسقاط نيومان ، (ب) إسقاط فيشر لانتاويومات $\text{CH}_3\text{CHIClCH}_2\text{H}_3$.
انظر شكل ٥ - ٢ .



شكل ٥ - ٢

مسألة ٥ - ٥ اكتب الصيغ التركيبية لأيسومرات أحادي كلورو إيسوبتان . ضع نجمة على ذرة الكربون الكيرالية ، ثم وضع المجموعات الأربع المختلفة حول ذرة الكربون C^* .



وعند البحث عن الكيرالية (علم التناظر) ، يجب أن نأخذ المجموعة الكاملة في الاعتبار مثل CH_2CH_3 المرتبطة بذرة الكربون C^* ولا ننظر إلى الذرة المجاورة لها فقط .

مسألة ٥ - ٦ قارن الخواص الكيميائية والفيزيائية لكل من (أ) الأنتاويومات ، (ب) أنتاويومر وصورة الراسمية ، (ج) الدياستيريومرات .

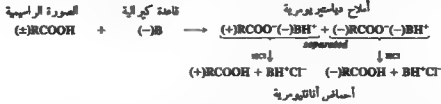
(أ) فيما عدا دوران مستوى المستقطب ، تتأثر الأنتاويومات في خواصها الفيزيائية مثل نقطة الغليان ، ونقطة الانصهار ، وتلصاقها خواصها الكيميائية تجاه الكواشف اللاكيرالية وتجاه اللهبات وظروف التفاعلات ، أما تجاه الكواشف والمليهبات ، والخواص الكيرالية ، فإن الأنتاويومات تتفاعل بمعدلات مختلفة . وتكون الحالات الانتقالية الناتجة من مادة متماثلة كيرالية ومن الأنتاويومات المقردة عبارة من ديستيريومرات ، وتكون لها بذلك طاقات مختلفة ، وقيم ΔH^\ddagger مختلفة وكذلك معدلات تفاعل مختلفة .

(ب) الأنتاويومات تشبه شويًا ، بينما الصورة الراسمية حدية النشاط . وقد تختلف الخواص الفيزيائية الأخرى للأنتاويومر من مثيلها الصورة الراسمية ، ويحدث ذلك على طيعة الصورة الراسمية . وتتأثر الخواص الكيميائية نحو الكواشف اللاكيرالية ، ولكن الكواشف الكيرالية تتفاعل بمعدلات مختلفة .

(ج) الدياستيريومرات لها خواص طيعة مختلفة ، وكذلك تختلف خواصها الكيميائية تجاه كل من الكواشف الكيرالية ، واللاكيرالية ، وتختلف معدلات تفاعلها كما تختلف النتائج .

مسألة ٥ - ٧ كيف يمكن استخدام الفروق في ذوبانية الدياستيريومرات في فصل الصورة الراسمية إلى الأنتاويومات المقردة ؟

• عند تفاعل صورة راسمية مع كاشف كيرال ، ومثال ذلك حمض راسمي (±) مع قاعدة (-) يتكون ملحين دياستيريومرين (+) (-) ، (-) (-) ، لها ذوبانية مختلفة . ويمكن فصل هذه الأملاح بالبلورة التجزيئية ، ثم يعالج كل ملح بهد ذلك بحمض قوي (HCl) الذي يطلق الحمض الضوئي الأنتاثيرميري ، ويمكن توضيح ذلك في المخطط التالي :

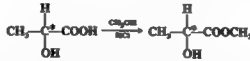


والقواعد الكيرالية شائعة الاتصال هي القلوانيات الموجودة في الطبيعة مثل الستريكتين ، والمورفين ، والكينين ، كذلك يمكن حل القواعد الضوئية الراسمية باستخدام الأحماض الضوئية ذات النشاط الضوئي ، والموجودة في الطبيعة .

٥ - ٢ الهيئة النسبية والمطلقة

الهيئة هي الترتيب الفراغي للذرات والجسيمات في إيوسر فراغي . والأنتاثيرميرات لها هيئات متضادة ، وإذا كانت الأنتاثيرميرات بها مركز كيرال واحد ، فإنه يلزم المرور من هيئة إلى أخرى (الانقلاب inversion) أن يتم كسر رابطتين وتبادلها . وإذا حدث تبادل بين الروابط مرة أخرى ، فإن هذا يتسبب في العودة إلى الهيئة الأصلية . وقد تظهر الهيئة نتيجة لتفاعلات الكيمياء ، ولغهم ميكانيكية التفاعلات ، فإنة من الضروري تحديد هيئات لكل من الأنتاثيرميرات . وليس من المستطاع استخدام علامة الدوران لهذا الغرض ، نظراً لعدم وجود علاقة بين الهيئة وبين علامة الدوران .

مسألة ٥ - ٨ عند أسطرة (+) حمض لاكتيك بالكحول المثلث ، تكونت (-) لاكتات المثلث ، فهل تغيرت الهيئة الفراغية ؟



(-) لاكتات المثلث = ٨,٢° (+) حمض لاكتيك = ٣,٢°

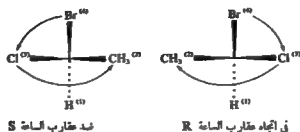
• لا لم يحدث تغير ، بالرغم من تغير علامة الدوران ، ولم يحدث كسر في روابط ذرة الكربون الكيرالية C* .

ونستخدم قواعد كان - أنجولد - بريولج Cahn - Ingold - Prelog rule* ، في تحديد الهيئة الفراغية في المركبات الكيرالية .

القاعدة الأولى :

ترقم الجسيمات والذرات المرتبطة بذرة الكربون الكيرالية بأولويات متتالية ، وذلك تبعاً لانتقال في العدد الذري للذرة المرتبطة مباشرة مع ذرة الكربون . (بالنسبة للفلزات ، تكون الأولوية لتغير ذو الكتلة الأعل ، ومثال ذلك ، الهيدروجين قبل الهيدروجين) . وتحديد أولويات الجسيمات بإعطائها أرقاماً بين أقواس ، مستخدماً (٤) للأول ، (١) للآخر . ويجب أن تبرز أقل الجسيمات في الأولوية (١) بعيداً من المشاهد ، وتكون خلف مستوى السطحة ، تاركة الجسيمات الثلاث الأخرى بارزة إلى الأمام .

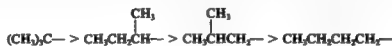
وتكون المجموعة ذات الأولوية (١) ، في إسقاط فيشر ، في وضع رأسى (وإذا لزم الأمر أجرى تبديلين للجسيمات للوصول إلى هذه الهيئة) . وإذا كان تابع الجسيمات الثلاث الباقية طبقاً لانتقال في الأولوية (٤) إلى (٣) إلى (٢) ، في اتجاه عقارب الساعة ، سميت الهيئة الفراغية S ، بينما إذا كان هذا النتائج في اتجاه حركة عقارب الساعة ، سميت الهيئة R ، وتوضيح القادمة بالنسبة للمركب ١ - كلورو - ١ - برومو إيثان في شكل ٥ - ٣ . وكى يكون اسم المركب كاملاً ، ترفق به كل من الهيئة الفراغية وعلامة الدوران الضوئي مثل (S) - (+) - ١ - كلورو - ١ - برومو إيثان .



شكل ٣ - ٥

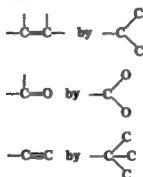
القاعدة التالية :

إذا كانت الذرة الأولى المرتبطة ، موجودة في مجموعتين على الأقل ، تحدد الأولوية بمقارنة الذرات التالية في كل من المجموعتين . وينبغي على ذلك ، أن مجموعة الإيثيل (H_3CCH_2) وبها ذرة كربون وذرقتا هيدروجين على ذرة الكربون المرتبطة الأولى ، تكون لها الأولوية على مجموعة الميثيل (CH_3) التي يوجد بها ثلاث ذرات من الهيدروجين على ذرة الكربون . بالنسبة لمجموعات البيوتيل ، يكون ترتيب الأولويات المتناقضة كما يلي :

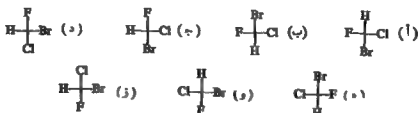


القاعدة التالية :

يهدف تعيين الأولويات ، استبدال :



مسألة ٩ - ٥ : توضع تراكيب $CHClBrF$ فيما بعد على هيئة صيغ من إسقاط فيشر ، فأي حلقة التراكيب من (ب) إلى (د) يتركب (١) .

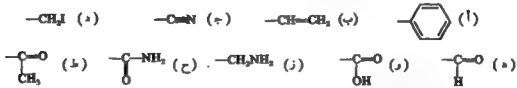


• إذا اختلفت صيغتان تركيبيتان بعد فردى من المتغيرات ، فهما أديايتوميران ، وإذا اختلفتا بعد زوجي ، فهما مياتانان .
انظر جدول ١ - ٥ .

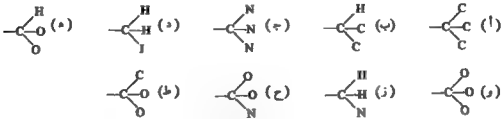
جدول ١ - ٥

تتابع تبادل المجموعات	عدد المتغيرات	العلاقة مع (١)
(ب) H, Br	١ (فردى)	أديايتومير
(ج) H, F	١ (فردى)	أديايتومير
(د) H, F; Br, Cl	٢ (زوجي)	هو نفسه
(هـ) H, Br; Cl, F	٢ (زوجي)	هو نفسه
(و) F, Br; F, Cl	٢ (زوجي)	هو نفسه
(ز) F, Br; Br, Cl; H, Cl	٢ (فردى)	أديايتومير

مسألة ١٠ - ٥ : رتب المجموعات التالية تباعاً لتتلقى أولوياتها .



• الذرة الأولى المرتبطة هي ذرة الكربون في كل حالة ، وينبغي حل ذلك أن تصبح الذرة الثانية المرتبطة هي المحددة للأولوية .
وهذه الذرات ، تباعاً لتتلقى في الأولوية هي $\text{C} < \text{N} < \text{O} < \text{I}$ ، والمكافئات هي

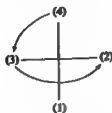


وترتيب التناقص في الأولوية هو : (د) < (ج) < (ط) < (هـ) < (ز) < (أ) < (ب) .
وفي (د) ، ذرة الهيدروجين الواحدة لها أولوية أكبر من ذرات الأكسجين الثلاث في (و) .

مسألة ١١ - ٥ : أى من الهيئات التالية R وأياها S ؟

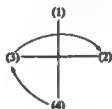


• (أ) ترتيب الأولويات هو Cl ، (٤) CH_2Cl ، (٣) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ، (٢) CH_3 ، (١) CH_3 . ونبرز بمجموعة CH_3 وهي أعلىها أولوية ، خلف مستوى الصفحة ، وهي لا تؤثر في الاختيار في النتائج . ويكون الناتج طبقاً لتناقص في الأولوية بالنسبة للمجموعات الأخرى هو ضد عقارب الساعة ، والهيئة S .



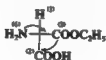
المركب (S) - ٢,١ - ثنائي كلورو - ٢ - ثنائي ميثيل بيوتان .

(ب) تتابع الأولويات هو Br (٤) ، $H_2C=CH-$ (٣) ، $-CH_2CH_3$ (٢) ، H (١) .



والاسم هو (R) - ٢ - برومو - ١ - بنتين

(٣) يمر تيدلان لوضع ذرة المهدرجين (١) في وضع رأسى دون تغيير الميزة . ويمكن الآن إسقاط المجموعات الثلاث الأخرى إلى الأمام دون تغيير في التتابع . ونيا يل تركيب مائل محصل .



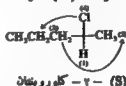
والتتابع في اتجاه عقارب الساعة أو R .

مسألة ١٧ - ارمس ألتاثيرمرات أحاسى كلوروبنتان ، إن وجدت ، ووضح ما إذا كانت هيئتها R أو S .

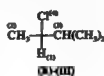
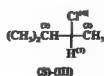
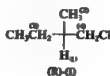
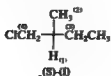
٥ - بنتان له ثلاثة استبدلات أحادية الكلور هي ، ١ - كلورو - ٢ - كلورو - ٣ - كلوروبنتان



٢ - كلورو بنتان هو الوحيد الذى يحصى على ذرة كربون كيرال ، وترتب المجموعات المرتبطة بها بأولويات متناقصة كما يل Cl (٤) ، CH_2CH_3 (٣) ، CH_3 (٢) ، H (١) . والميزات هي :



وتوضع تراكيب أحاسى كلورو إيسوبنتانات في المسألة ٥ - ٥ . ويكون تتابع الأولوية المتناقصة بالنسبة لمستبدلات في تركيب I هو $ClCH_2 < CH_3CH_2 < H$ ، بينما تكون هذه الأولوية لتركيب III كما يل $Cl < (CH_3)_2CH$ ، $H < CH_3$ والميزات هي :



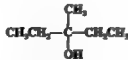
ولا توجد ذرة كربون كيرالية في كلوريد إيزوبوتيل $(CH_3)_2CCH_2Cl$ ، وذلك ليس له ألتايرمرات .

مسألة ١٢- أكسب الصيغ التركيبية للمركبات التالية ، موضحاً الألتايرمرات وميقاتها ، إن وجدت :

(١) ٢- إيثيل - ٣- بنزينول ، (ب) ٢,٢- ثنائي إيثيل - ٣- بروموسكسان ، (ج) ٢- إيثيل - ٣- كلورو - ١-

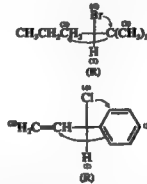
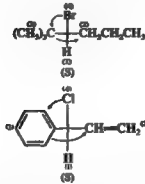
بروبين .

• (١) الكحول



لا توجد به ذرة مرتبطة بأربع مجموعات مختلفة ، ولذا ليس له ألتايرمرات .

(ب) $(H_3C)_2CCHBr(CH_3)_2CH_3$ ، به ذرة كربون كيرالية واحدة (موضحة بتسعة) .



(٢)

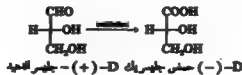
تستخدم طريقة D, L جزئياً الجليسيرالدهيد $CHO-CH(OH)-CH_2OH$ ، مرجعاً في تعيين الهيئات البنيوية ، وقد وقع الاختيار على الهيئات البنيوية بإسقاطات فيشر التالية ، لوصف كل من ألتايرمرات (+) ، (-) وهي كل منها D ، L على الترتيب .



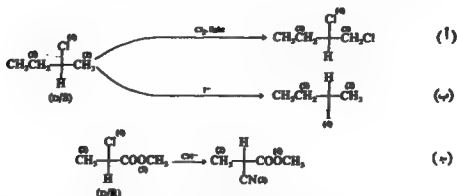
و قد اتفق فيما بعد ، أن هذا الجليسيرالدهيد هو الهيئة الصحيحة (المطلقة) . وتحدد الهيئات البنيوية للزوايا الكيرونية الكبيرة في المركبات الأخرى ، بتطبيق هذه المركبات من الجليسرالدهيد .

مسألة ١٤- يتأكسد $D- (+)$ جليسرالدهيد ، إلى (-) حمض جليسرليك ، $HOCH_2CH(OH)COOH$. وضع جليسرالدهيد D أو L لهذا الحمض .

• لا تؤثر أكسدة $D- (+)$ جليسرالدهيد على أي من الروابط المتصلة بذرة الكربون الكيرالية ، وذلك يحفظ الحمض بنفس هيئته D ، برغم تغير علامة الفوران .



مسألة ٥ - ١٥ هل تعتبر المية الفراغية في التفاعلات التالية ؟ حدد الترتيب (D,L) ، (R,S)



(أ) لم تنكسر أى رابطة من روابط ذرة الكربون الكيرالية ، وبذلك لا تعتبر المية الفراغية ، وتكون مية كل من المواد المتفاعلة والنواتج D . والمركب الناتج R ، وتصلول S إلى R لأن هناك تغيراً في الأولوية ، وحل هذا ليس من الضروري أن يصعب التغير من R إلى S انقلاب في المية الفراغية ، ولا يتم ذلك قط إلا إذا حدث تغير في ترتيب الأولويات .

(ب) عند إحلال I^- محل Cl^- ، تنكسر إحدى روابط ذرة الكربون الكيرالية ، ويؤدي هذا إلى حدوث انقلاب في المية ، ويحدث تغير من D إلى L ، والناتج R . ويغير أيضاً هذا التغير من S إلى R ، إلى حدوث انقلاب ، لأنه ليس هناك تغير في الأولويات .

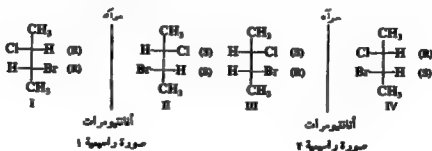
(ج) حدث انقلاب ، وهناك تغير من D إلى L والمركب الناتج R . ورغم حدوث انقلاب في المية ، فإن المادة المتفاعلة والناتج كليهما R ، ويرجع السبب في ذلك إلى حدوث تغير في ترتيب الأولوية ، فذرة الكلور المزاحة . لها أولوية (٤) ، ولكن أيون السيانيد CN^- الداخل له أولوية (٣) .

وبصفة عامة ، يشير اصطلاح D , L إلى ترتيب المية ، إن حدث ، ويكون ذلك كما يلي :

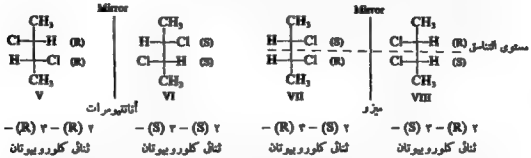
D → D أو L → L يعني عدم حدوث تغير (احتفاظ retention) ، D → L أو L → D ، يعني حدوث التغير (انقلاب inversion) . أما اصطلاح R ، S فمن الممكن استخدامه كذلك ، ولكن استخدامه يستعمل البحث من نتائج الأولويات .

٥ - (أ) التبريزات التي لها أكثر من مركز كيرالي واحد

عند وجود n من الذرات الكيرالية غير المتشابهة ، فإن عدد الأيسومرات الفراغية يصبح 2^n ، وعدد الصور الفراغية 2^{n-1} ، كما يتضح من حالة ٢ - كلورو - ٢ - بروموبوتان (n = 2) . ولتين الميئات الفراغية S ، R بجولي ذوات الكربون .



وإذا كانت $n = 2$ ، وكانت ذرات الكربون الكيرال تشبه كل منها الأخرى في ارتباطها بنفس المجموعات الأربع المختلفة ، كانت هناك ثلاثة إيسومرات فراغية فقط ، كما في حالة ٢,٣ - ثنائي كلورو بيوتان .



ويقاله التركيبان VII ، VIII لأن إدارة أي منهما ١٨٠° . في مستوى الصفحة ، يحمله مطابقاً مع التركيب الآخر . كذلك يحفر مستوى تناظر في VII ولذلك فهو لا كيرال . والأيسومرات الفراغية اللاكيرالية والتي توجد بها مراكز كيرالية ، تسمى « ميزو » . ويعتبر تركيب ميزو ديلسبريوسر لأي من الأنتايومرات ، كما أن تركيب ميزو المحصور على موقعي كيرال له هيئة (R, S) دائماً .

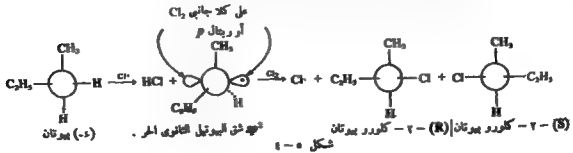
٥ - التخليق والنشاط الضوئي

- ١ - المواد عديدة النشاط الضوئي التي تتفاعل مع الحوافز أو المذيبات اللاكيرالية ، تعطي نواتج عديدة النشاط الضوئي ، ولكنها تعطي نواتج شديدة ضوئياً مع حافظ كيرال مثل أحد الأيزومرات .
- ٢ - عند تولد مركز كيرال ثاني في مركب كيرال ، فقد لا يجد هذا المركز فرصة متساوية في كل من هيئات R ، S ، ولا يتكون عادة خليط من ٥٠ : ٥٠ من الديلسبريوسرات .
- ٣ - يمكن أن يحدث استبدال لمجموعة أو ذرة على مركز كيرال مع الاحتفاظ بالهيئة الفراغية أو مع حدوث انقلاب ، أو يتكون خليط منهما (تحويل راسبي جزئي أو كلي) ، ويحدث ذلك على ميكانيكية التفاعل .

مسألة ٥ - ١٩ (أ) ما هي الكيمياء الفراغية لمركب $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ الناتج من كلورة البيوتان ؟ (ب) كيف يمكن ليكانتيكية كلورة RH أن تفسر تكوين الناتج في (أ) ؟

- ٥ - (أ) بما أن كل المواد الضاغطة مواد لا كيرالية ، وعديدة النشاط الضوئي ، فإن الناتج يكون كذلك حديم النشاط ضوئياً . وبما أن الناتج يحصر على مركز كيرال C^* ، فلهذا وأن يكون صورة راسمية .

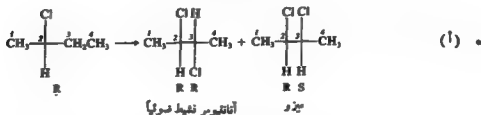
(ب) انظر شكل ٥ - ٤ . يتكون $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ من أولى عطليات الهال . وتستخدم ذرة كربون هذا الشق أورتالات في المصنع ، وتتم روابطها الثلاث على نفس المستوى بينما يقع أورتال p المحصور على الإلكترونات المفرد ، عماداً على هذا المستوى . وفي خطوة الهال الثانية ، يصطبغ أورتال p لشق البيوتيل الثاني ، أن يضيف ذرة Cl من Cl_2 على كلا جانبي الهيكل المستوي ، ليصل ناتجاً هيئة R وأخرى هيئة S . ونظراً لتساوي احتمالات الهجوم من كلا جانبي المستوى ، فإن الكلورة تعطي كيات متساوية من الأنتايومرات ما يؤدي إلى تكون الصورة الراسمية .



مسألة ٥-١٧ (أ) اذكر التابئين الذين يتكونان عند كلورة ذرة الكربون الثالثة في (R) - ٢ - كلوروبيوتان ؟
(ب) هل تتكون هذه الأيسر يورات هكيات متساوية ؟ (ج) هل ضوء ميكانيكية التفاعل ، كيف تظل تكون



عند كلورة (R)-ClCH₂-CH(CH₃)CH₂CH₃



تحتفظ ذرة الكربون C³ في المواد الناتجة بهيئة R نظراً لعدم كسر أى من روابطها ، ولعدم وجود أى تغيير في الأولوية .
أما بالنسبة لذرة الكربون C² وهي المركز الكيرال الجديد فإن الهيئة قد تكون R أو S .

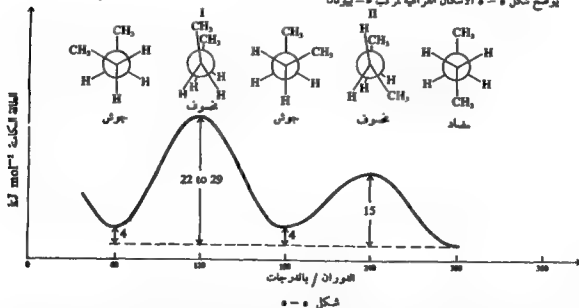
(ب) كلا . لا تتكوى أعداد الجزيئات ذات الهيئات R ، S الناتجة من C³ .

(ج) انتزاع ذرة الهيدروجين من ذرة الكربون الكبيرة يترك الشق الآخر اللاكيرال ClCH₂-C(CH₃)CH₂CH₃ ، وكما هو الحال مع الشق في مسألة ٥-١٦ ، فإنه يتفاعل مع Cl₂ ليصل الصورة الرئيسية .

٥ - ٦ الشكل الفراغي والإيسيرية الفراغية

CONFORMATION AND STEREOISOMERISM

يوضح شكل ٥ - ٥ الأشكال الفراغية لمركب ٥ - بيوتان



شكل ٥ - ٥

تكون جسيمات الخيل CH₃ أبداً ما يمكن من مطبقها في الشكل الفراغي للمعاد "anti" . ويحير هذا الشكل أنها طاقه وأكثر ما ثباتاً ، ويكون العدد الأكبر من جزيئات البيوتان - أما الشكلون الفراغيان المحسوفان "eclipsed" فيما أتت هذه الأشكال ثباتاً ،

ويشغل التركيب I حل مجزئ مثل CH_3 عضوتين ، وهو أمل خالق من التركيب II ، الذي تقسم فيه مجموعة مثيل ، ذرة هيدروجين . ويلاحظ في الشكلين الفرايين جوفى 'gauche' أو سكيو 'Skew' أن جوفى المثيل ليست متباحثتين عن بعضهما بنفس القدر كما في الشكل للمصاد . وهذا يكون الشكل الفراى جوفى أقل ثباتاً من الشكل الفراى للمصاد (بمقدار 4 kJ mol^{-1}) وطه الأشكال المترعة 'staggered' الثلاثة توجد في مستوى أدنى من الطاقة ، وهى الأشكال الفراية المتابعة لقيوتان . وهى تعتبر أيسومرات فراية لأنها تحتك نفس السيج التركيبية ولكنها تختلف في ترتيبها في الفراغ . ونظراً لإمكانية تحول كل منها إلى الآخر بنى رابطة أحادية فإنها تعتبر أشكالاً فراية أيسومرية 'conformational stereoisomers' .

ويمتيز كل من الشكلين جوفى ، صور مرآتية غير مطابقة ، وبذلك فهما من الأشكال الفراية الأباتيومرية 'conformational enantiomers' وكلاهما ديسايريرمر بالنسبة الشكل الفراى للمصاد لأنهما أيسومران فرايين ، ولكلها لها صوراً مرآتية للشكل للمصاد .

وحواجز الطاقة بين الأشكال الفراية منغلطة بدرجة كافية تسمح بالتحول المتبادل بينهما حث درجة حرارة الغرفة ، ولذلك لا يمكن فصلها بعضها عن بعض . وهناك تعداد أكبر من الشكل الفراى للمصاد ، وهو الأكثر ثباتاً ، وتعداد أقل من الشكلين الفرايين جوفى ، الأقل ثباتاً (وهما متساويان في الثبات) .

وتختلف أيسومرات الأشكال الفراية عن أيسومرات المية الفراية ، في أن أيسومرات المية يمكن أن يتحول كل منها إلى الآخر بكسر وتكوين الروابط الكيميائية . والحلقة اللازمة لإحداث هذه التغيرات في المية ، قد تصل إلى $200 - 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وهو قدر كبير من الطاقة يمكن السباح بفصل أيسومرات المية ، وهو أكبر بكثير من مقدار الطاقة اللازمة لفتح التحول المتبادل بين الأشكال الفراية .

مسائل التفكير

مسألة ٥- ١٨ (أ) ما هو الشرط الأساسى لوجود الأباتيومرات ؟ (ب) ما هو الشرط الأساسى للزم لقياس النشاط الدورى ؟ (ج) هل جميع المواد ذات المراتب الفكرية تكون نشطة ضوئياً وقابلة للحل ؟ (د) هل يحصل وجود الأباتيومرات في الجزيئات التي لا تقبل حل ذرات كربون كيرالية ؟

٥ (أ) الكيرالية (عدم التناظر) في الجزيئات ذات الصور المرآتية غير المطابقة . (ب) وجود زيادة في واحد من الأباتيومرات ، ويكون دوراته النوعى كبير بدرجة كافية ، يمكن قياسها . (ج) لا . الصور الراسمية تكون غير نشطة ضوئياً ، ولكلها تقبل الحل ، بينما مركبات الميزو تكون غير نشطة لا تقبل الحل . (د) نعم . وجود ذرة كيرالية طرف كافى لوجود الأباتيومرية ، ولكنه ليس ضرورياً لوجودها . ومن أمثلة ذلك مركبات الألين المستقلة بصورة منفصلة ، وهى ليس لها مركز تناظر أو مستوى تناظر ومع ذلك فهى كيرالية .



ألين كيرال

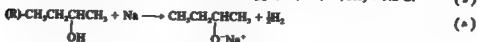
(أباتيومرات غير مطابقة)

مسألة ٥- ١٩ اذكر لى من الأمثلة التالية كيرال .

(أ) المثلث	(ط) سبار	(ب) الموى	(د) المثلث
(ج) المبراة	(ك) قيس	(ز) المثلث	(هـ) المبراة
(د) المبراة	(ل) حلزون	(ح) المثلث	(و) المبراة
(هـ) المبراة	(م) مكررة عيط	(ط) المثلث	(ي) المبراة

٥ (ب) ، (ج) ، (د) ، (هـ) ، (و) ، (ز) ، (ح) ، (ل) ، (م) ، (ن) ، (س) .

مسألة ٥-٢٠ يمكن في بعض الأحيان تمييز المحببات الفراغية النشطة للنوات الكيرالية باستخدام تفاعلات لا يحدث بها تغيير في الهيئة بسبب عدم كسر أية روابط مع الذرة الكيرالية . بين أي من التفاعلات الآتية يمكن استخدامها في تمييز المحببات النشطة ؟



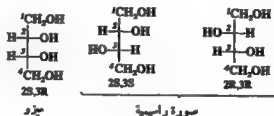
• (ب) ، (د) . وتضمن التفاعلات الأخرى كسر الروابط مع ذرة الكربون الكيرالية .

مسألة ٥-٢١ كيف تفسر اعطاء النشاط الضوئي الذي يلاحظ عند معالجة (R) - ٢ - يوتانول بمحفز الكبريتيك وتركه فترة ما ، وعند معالجة (S) - ٢ - يود واكلان بمحول فريدل-كرافتسوم المائي .

• ينفذ النشاط الضوئي للتركيبات عندما تفقد كيراليته ، وذلك لأن المركز الكيرالي لم يعد متصلاً بأربع مجموعات مختلفة ؛ أو عندما يحدث لها تحول راسمي . وفي التفاعلين المذكورين تبقى ذرة الكربون كيرالية كما هي ، ويجب أن نستنتج أن تحولاً راسمياً قد حدث في كلا التفاعلين .

مسألة ٥-٢٢ ارسم صيغ الإنعاش لجميع الأيسومرات الفراغية للتركيبات التالية ، ثم وضع مواضعها R ، S ونشاطها الضوئي (إن وجد) ، وكذلك مركبات الليزو : (أ) ١،٢،٣،٤ - رباعي هيدروكسي يوتان ، (ب) ١ - كلورو - ٢،٣ - ثنائي برومويوتان (ج) ١،٢ - ثنائي يودوبنتان (د) ١،٣،٤ - ثلاث بروموهكسان ، (هـ) ١،٢،٣ - ثلاث بروموبنتان .

• (أ) $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH}$ به ذرتا كربون كيرال مائلتين ، وله صورة ميزو واحدة ، وأنتايومرين لشطين ضوئياً .

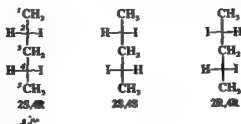


(ب) $\text{ClCH}_2\text{CHBrCHBrCH}_3$ به ذرتا كربون كيرال مختلفتان ، ويوجد أربعة (٢٢) أنتايومرات نشطة ضوئياً .

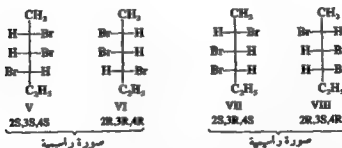
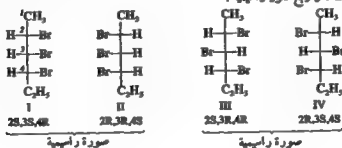


ويم التمييز بين هاتين المجموعتين من الدياستيريومرات باستخدام السابقة «إريثرو» «erythro» لمجموعة التي يقوم فيها مستبدلان مثاليان (أو مشتاهيان) على الأقل، من المستبدلات المتصلة بالذرات الكيرالية، بحيث ينفصها البعض، بينما تسمى المجموعة الأخرى «ثريو» «threo».

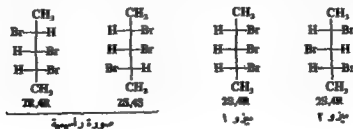
(٣) $\text{CH}_3\text{CHICH}_2\text{CHICH}_2\text{CH}_3$ به ذرتا كربون كيرال مشتاهيتان وهما C^2 و C^4 ويفصلهما مجموعة CH_2 .
ويوجد أنالتيومرات يكونان زوج (±)، ومركب ميزو واحد.



(٤) نظراً لوجود ثلاث ذرات كربون كيرالية مختلفة في $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCHBrCH}_2\text{CH}_3$ ، فهناك ثمانية (٢٣) أنالتيومرات، وأربع صور راسمية.

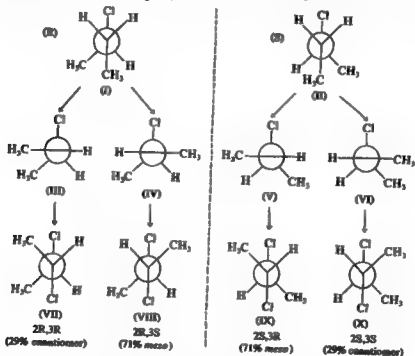


(٥) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCHBrCH}_2\text{CH}_3$ ، به ذرتا كيرال مثاليان وهما C^2 و C^4 ، ويوجد أنالتيومر وإن تكون ليسا الميزو الفراغية لكل من C^2 و C^4 هي نفسها RR أو SS. وعندما تختلف هيتات كل من C^2 و C^4 ، بحيث تكون إحداها R والأخرى S، تنفذ C^3 هيتين فراغيتين مختلفتين، ويؤدي ذلك إلى وجود صورتين ميزو.



• إذا عُلِّقَ س = الكبر الجزيئي من R ، $1 - S$ = الكبر الجزيئي من S ، $S = (36)(s - 1) + (36 - s)$ ،
لـ $S = 1/2$ ويكون الخليط من R 70% و S 30% وهو 50% راسبي و 50% S .

• انظر شكل ٦-٩. في الخطوة الأولى يتكون الثقب الممر $\text{CH}_2\text{CHCl}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ (من III إلى VI) على ذرة الكربون المجاورة للذرة الكيرالية والتي تكون معها إما S وإما R. لا يغير تكوين هذا الثقب الممر من بيئة المركز الكيرالي الذي يكون S في إحدى الحالات و R في حالة أخرى. وبعد الخطوة الثانية يتولد مركز كيرالي ثان، وهو قد يكون R أو قد يكون S.



فصل ۱-۰

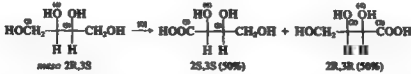
مسألة ٥-٢٥ تتباً بحسبة النواتج الأيسورية الفراغية ، وبالنشاط الضوئي لخليط النواتج المحكومة عند كلورة خليط راسمي من ٢-كلورو بيوتان إلى ٣,٢-ثنائي كلورو بيوتان (انظر مسألة ٥-٢٤) .

• يكون (S)-٧ - كلورو بيوتان ٥٠ ٪ من الخليط الرئيسي ، وهو يمثل ٣٥,٥ ٪ من ناتج الخليط (RS) ، ١٤,٥ ٪ من أناتابومر SS . كذلك يمثل أناتابومر R ٣٥,٥ ٪ ميثو ، ١٤,٥ ٪ RR . وتكون المحصلة الكلية لناتج الخليط ٧١ ٪ ، ميثو ١٤,٥ ٪ مع SS ١٤,٥ ٪ إلى تكوين ٢٩ ٪ من الناتج الرئيسي . ويكون الناتج الكلي عديم النشاط الضوئي . وتؤكد هذه النتيجة القسم التالي بأن المواد الابتدائية والكواشف والمذيبات عديمة النشاط الضوئي ، تؤدي دائماً إلى تكوين نواتج عديمة النشاط الضوئي .

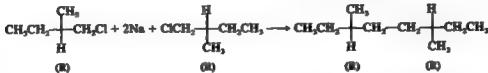
مسألة ٥-٢٩ أذكر عدد الأيسومرات الفراغية التي يمكن عزها من المضافات التالية ، ثم وضع جوتاتها الفراغية R ، S ونشاطاتها الضوئية . استخدم إسقاطات فيشر .



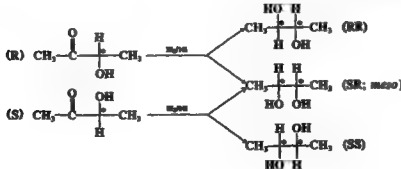
(١) تتأكسد إحدى مجموعتي CH_2OH الطرفيين في الكحول (الخليط) ، ليحل صورة راسية عديمة النشاط الضوئي . ويحدث تغير في ترتيب الأولوية بالنسبة لذرة الكربون الكبيرة المبلورة لذرة الكربون المتأكسدة فتتحول CH_2OH (٢) إلى COOH (٢) ، وينتج عن ذلك أنه لو كانت ذرة الكربون R في المادة المخاطلة ، فلها تصبح S في المادة الناتجة ، وإذا كانت S فلها تصبح R .



(ب) استبدال الكلور بواسطة مجموعة الأيسوبutil لا يغير من أوليات المصنوعات حل ذرة الكربون الكبيرة ويوجد ناتج واحد نقيط ضوئياً ، ولذرة الكربون الكبيرتين به هيئة R .

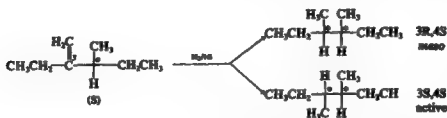


(٣) يؤدي الاختزال إلى تكوين مركز كيرال آخر .

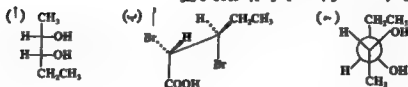


وتتكون ألتاثيرات RR ، SS ، بكميات متساوية لتصل صورة واحدة . ولا تتكون صورة ميزو والصورة الرئيسية بكميات متساوية .

(د) اختزال الرابطة الثلاثية بميل C^3 كيرال . ويحدث الاختزال حل كل من جانبي رابطة π المتبقية لتصل جزئيات هيئا R ، وجزئيات هيئا S عند C^3 . ولا تتكون هذه بكميات متكافئة ، وذلك لوجود ذرة الكربون الكيرالية المحلولة والتي تكون هيئا S . وبما أن كلا من ذرتي الكيرال في الناتج متكافئتان تركيبياً ، فإن الناتج تكون تركيب ميزو (RS) ودياسير يورر لفيط ضوئياً (SS) .

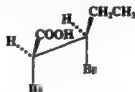


مسألة - ٢٢ : بين ما إذا كانت المركبات التالية تراكيب أوليورو أوليورو .



(١) أوليورو (انظر مسألة - ٢٢) .

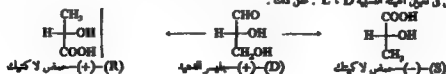
(ب) أوليورو . ويختلف لاختبار الأشكال الفراغية ذات الشكل المثلثي . وإذا أظهرت أي من ذرتي الكربون الكيراليتين ٢٢٠* إلى الشكل الذي تصح فيه ذرتا البروم متشابهتين ، فإن ذرتي الهيدروجين تختلف كل منهما الأخرى كذلك ،



(ج) أوليورو ، وإدراة واحدة من ذرتي الكربون الكيرالية ٢٠٠* يصف ذرات الهيدروجين دون أن يؤثر ذلك في هجومات الهيدروكسيل .

مسألة - ٢٨ : يتأكسد الكحول الإيثيلي في وجود أحد الأيزومات إلى الأسيتالدهيد . وحد أكسدة CH_3CHDOH بنظر الأسلوب ، يتم حل CH_3CHDOH التلطيض ضوئياً بعد انتهاء التفاعل . حل ذلك .
 • الأيزوم كيرال ، وهو يتسبب في أكسدة ألتاثيرور واحد فقط ، ويحول ألتاثيرور التلطيض ضوئياً والتي لم يتفاعل .

مسألة - ٢٩ : يمكن تحويل جليسر المهد إلى سكر لا كيكط بطريقتين كما هو موضح فيما يلي . وتكتشف هذه النتائج عن وجود بعض المتوضي في تعيين المية لأكسدة D ، L . حل ذلك .



• لا يوجد هناك تنبؤ في الروابط المتصلة بذرة الكربون الكيرالية في كلا الطرفين . ومن الواضح أن كلا الحسنيين يجب أن تكون محته الفراغية D ، لأن الجليسر المديد الأصل محته D ، ولكن ، نظراً لأن التبادل قد تم بين مجموعات COOH ، CH_3 ، فإن حسني اللاكيتيك يجب أن يكونا أنانتيومرين ، وقد ثبت ذلك فعلاً ، فواحد منهما (+) والآخر (-) . ويوضح من ذلك أنه في حالة التعديل الذي لا ليس فيه لكل من D ، L ، فإنه يلزم تحديد نوعية التضاغطات في التغير الكيميائي . ونظراً لوجود مثل هذا الجبس ، يستعمل نظام S ، R ، ويكون حسني اللاكيتيك (+) هو S ، بينما الحسني (-) هو R .

مسألة ٥ - ٣٠ ارسم منحنى الطاقة الكامنة ضد زاوية الدوران للأشكال الفراغية للمركبات التالية (أ) ٣،٢ - ثنائي ميثيل بيوتان . (ب) ٢ - ميثيل بيوتان . اذكر العوامل التي تسبب وجود فروق في الطاقة ، ثم وضع الأشكال الفراغية للأناتيومرات .

• إبدأ بالشكل الفراغي الذي يحصى على زوج من مجموعات المثل ذات الوضع المتضاد . أكتب الأشكال الفراغية الناتجة في الدوران المتتابع حول الرابطة المركزية كل ٩٠° .

(أ) كما يتبين من شكل ٥ - ٧ (أ) ، يحصى تركيب IV على أزواج عضوة من مجموعات المثل وتكون طاقته أقل ما يمكن . أما التركيبين VI ، II فهما أعلى طاقة فائقة ، وها أناتيوميران فراغيان في حين أن الأشكال الفراغية ذات الطاقة الأقل هي I ، III ، V ، ويحصى تركيب I على زوجين من مجموعات المثل المتضادة ، وبذلك تكون طاقته أقل ما يمكن ، وهو لا كيرال وكل من تراكيب III ، V أناتيومرات فراغية ، وهي تحصى على زوج من مجموعات المثل المتضادة وزوج آخر جوهي .

(ب) كما يتبين في شكل ٥ - ٧ (ب) ، ترتب الأشكال الفراغية طبقاً لتناقص طاقتها كما يلي :

١ - IX ، XI ، أناتيومرات فراغية بها مجموعات مثل عضوة .

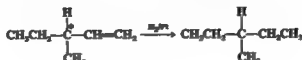
٢ - XIII ، تنقص فيه مجموعة المثل وذرة الهيدروجين بموضع الجبس ، وله مستوى تناقص وهو لا كيرال .

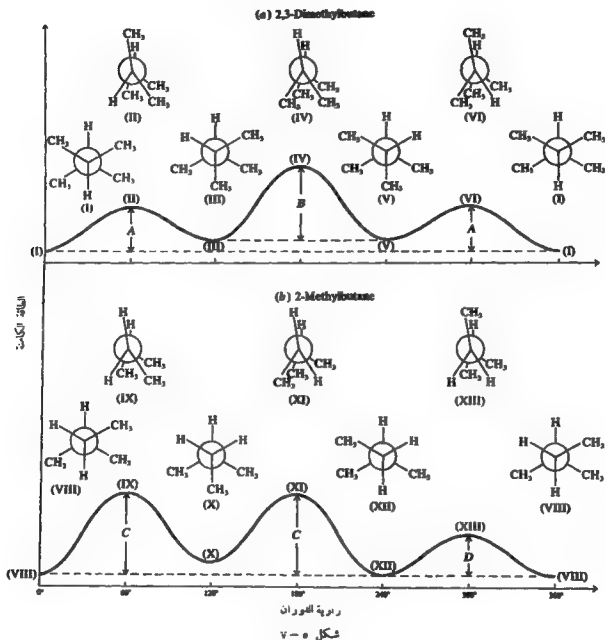
٣ - X ، مجموعات المثل كلها جوهي ، وله مستوى تناقص ، وهو لا كيرال .

٤ - VIII ، XII ، أناتيومرات فراغية ، بها زوج من مجموعات المثل المتضادة .

مسألة ٥ - ٣١ استنتج الصيغة التركيبية لألكين نشيط ضوئياً C_6H_{10} ، يتفاعل مع الهيدروجين ليحلي الكان C_6H_{12} ليس له نشاط ضوئي .

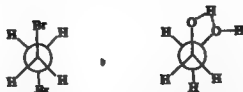
• يحصى الألكين على مجموعة متصلة بذرة الكربون الكيرالية ، يجب أن تصد هذه المجموعة مع الهيدروجين لتعطى مجموعة متشابهة لإحدى المجموعات الموجودة أصلاً . وينتج من ذلك فقد الكيرالية





• مسألة ٧-١ - ثنائي برومو إيثان له حزم ازدواج مسار الصفير ، في حين أن جليكول الإيثيلين $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ له حزم ازدواج محسوس . فسر ذلك .

يوجد ٧-١ - ثنائي برومو إيثان في الصورة المضادة ، بحيث يبنى التصلبان $\text{Br} \rightarrow \text{C}$ بعضهما البعض ، ويكون حزم الازدواج المسائي مساري الصفير . وعندما يوجد الجليكول في الشكل جوفش ، تتكون رابطة هيدروجينية داخل جزيئية . وتؤدي هذه الرابطة الهيدروجينية إلى مزيد من التثبيت ، وهو واضح لا يوجد في الشكل الترانسي المضاد .



مثلاً $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$

مسألة ٥ - ٣٣ استعمل نظرية الأشكال التفاضلية لتقييم صلاحية التمس التالى ٥ ميزو ٢,٣ - ثبات برومو بيوتان مركب لا كيرال ،
 لأنه يمتلك مستوى تماثل ٥ .

• **النسب سليم** ، ولكن بالنسبة للفكر القرآني الضوف حال الطاقة فقط ، والتي يكون تمهاده بالغ الانقراض . أما بالنسبة للفكر القرآني للضاد ، وهو الأكثر ثباتاً ، فإن له مركزاً تانسق بدلاً من مستوى تانسق . وعندما تأخذ الفكر القرآني جوهري في الاجتهاد ، فإن هناك معداداً لا نهائي من الأشكال القرآنية التي تقع بين الفكر للضاد والفكر الضوف ، وهي جميعاً أناتوبورات قرآنية تكون أمعاداً لا نهاية من الصور الرئيسية القرآنية .

مسألة ٥ - ٣٤: دهمي بيوتيل ميثان (الكافور) له أربعة أيسومرات فراغية فعليه ضوئياً ، وأيسومر واحد عديم النشاط . اذكر الأيسومرات عل ضوء كل من R ، S .

• لكل مجموعة بيريتل ثمانية دوة كيرالية يمكن لها أن تكون على هيئة R أو S . وبما أن البصومات الأربع مختلفة ، فإن الترتيب الذي يكتب به هذه التصحيحات يصبح غير ذي مغزى ويصبح SRRR هو نفسه RSRR . والاحتمالات هي : RRRR و RRRS , RRSS , SRRR , SSRR , SSSS . وتعتبر كل من RRRR , SSRR , RRRS , SSSS , أزواجاً التآلفية في هذه هي البصومات الأربعة المتبقية شوائباً . ولتجرب RRRS صورة تآلفية من SSRR . وهاتان الصورتان متطابقتان ، وهذا الأمر هو ما يميز . وهذا الأمر مثال فائد مركب يصبح لاسيالياً بسبب أحواله فقط بل محور تناظر غير سليم ، وليس له مركز تناظر.

الفصل السادس

الهيدروكربونات

٦ - ١ التسمية والتركيب

تسمى الهيدروكربونات (الأوليفينات) حل الوحدة التركيبية



وسميتها العامة هيدروكربونات غير المشبعة أي هيدروكربونات مع الألكانات الحلقية المشبعة



بروبيلين



إيثيلين

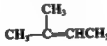


سيكلوبروبان

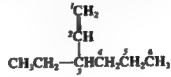
وطبقاً لنظام IUPAC نسمى أطول سلسلة مستمرة من ذرات الكربون التي تحتوي حل الرابطة الثانية تيمناً باسم الألكان المقابل .
وتستبدل اللاحقة « آن » باللاحقة « إين » ene ، وترقم السلسلة بحيث يحدد موضع الرابطة الثانية بأصغر أرقام
للذرة الكربون الأول حل الرابطة الثانية .



٢ - هكسين



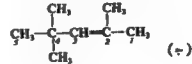
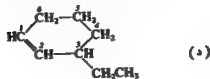
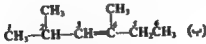
٢ - ٢ - ميثيل - ٢ - بوتين



٣ - إيثيل - ١ - هكسين

وهناك قليل من المجموعات الخاصة التي لها أسماء خاصة مثل $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ (فينيل) ، $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ (أليل) ،
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ (إيزوبينيل) .

مسألة ٦ - ١ اكتب الصيغ الكيميائية لكل من (أ) ٢ - برومو - ٢ - بنتين ، (ب) ١،٢ - ثنائي ميثيل - ٢ - هكسين ،
(ج) ٢،٣،٤ - ثلاثي ميثيل - ٢ - بنتين ، (د) ٢ - إيثيل سيكلوهكسين .



مسألة ٩-٢ أذكر أسماء IUPAC ، والصيغ التركيبية لكل من (أ) ثلاث كلورو إيثيلين ، (ب) بيرتيل إيثيلين - الفانوي ، (ج) ثنائي فانييل إيثيلين - الفنتاسك .

نسمى الألكينات كذلك ، وكأها مشتقات للأثيلين ، وتظهر وحدة الأثيلين داخل مستطيل .

١،١،٢- ثلاث كلورو إيثيلين



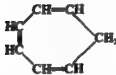
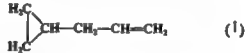
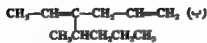
٢- ميثيل - ١- إيثيلين



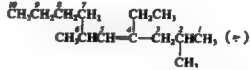
١،٢،٣- هيكساترايين



مسألة ٩-٢ أذكر اسم IUPAC لكل من :

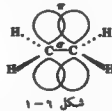


(د)



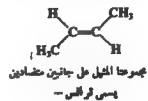
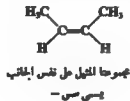
١) ٣- سيكلوبروبيل - ١- بروبين ، (ب) ٤- (١- ميثيل بيرتيل) - ٤،١- هيك داين (الأساس هي السلسلة العلوية المحيرة من الروابط الثنائية) . (ج) ٤- إيثيل - ٦،٢- ثنائي ميثيل - ٤- ديكين . (د) ٥،٣،١- سيكلوبنتا - ترايين .

تتكون الرابطة الثنائية $\text{C} = \text{C}$ من رابطة سيجما ورابطة باي لما مستوى متعامد على مستوى الروابط الأحادية σ لكل ذرة كربون (شكل ١-٦) ورابطة π أضف من رابطة سيجما وأكثر منها نشاطاً . ويسمى نشاط رابطة π للألكينات خاصية عدم التشبع ،



شكل ١-٦

ولهذا فان الألكينات تعمل في تفاعلات الإضافة . وتتم رابطة π الدوران حول الرابطة الثنائية $\text{C} = \text{C}$ ، وذلك يكون للألكين الذي يحصر على مستبدلين مختلفين على كل ذرة في الرابطة الثنائية ، أيسومرين هندسيين . ونثال ذلك وجود اثنين من ٢- يوتين .



والأيسومرات المتضمنة (سي - ترانس) عبارة عن أيسومرات فراغية لأنهما يختلفان في ترتيب المجموعات في الفراغ فقط .
وهما ديميريومرات ولهما خواص طيحية مختلفة (نقطة الغليان ، ونقطة الانصهار ... الخ) .

ويستخدم الحرف Z بدلاً من سي - ترانس ، وإذا كانت المستبدلات ذات الأولوية العليا (جزء - o -) على كل ذرة كربون ، تقع على نفس الجانب من الرابطة الثنائية ، في حين يستخدم الحرف E إذا كانت هذه المستبدلات تقع على جانبيين متقابلين .

مسألة ٩ - ٤ : تبنياً بما على (أ) الترتيب الفراغي للإثيلين ، $H_2C=CH_2$. (ب) الأطوال النسبية للروابط C—C في الإثيلين وفي الإيثان ، (ج) الأطوال النسبية للروابط C—H في كل من الإثيلين والإيثان وكذلك قوى هذه الروابط .

• (أ) تستخدم ذرات الكربون في الإثيلين أوروبتالات محبو المهيئة لتكوين ثلاثة روابط σ ثلاثية الفراوية .

ويجب أن تقع روابط σ الخس في نفس المستوى ، ولهذا فإن الإثيلين جزيء مستو ، وجميع الروابط بين الروابط تكون 120° تقريباً .

(ب) ذرات الكربون $C=C$ لها أربعة الكروانات فيها بينها ، وهي تستطيع أن تقرب من بعضها البعض أكثر مما تستطيع ذرات الكربون في الرابطة الأحادية C—C التي يفصلها الكروانات فقط ، وبناء على ذلك ، يصبح طول $C=C$ (١٣٤ pm) أقل من طول C—C (١٥٤ pm) .

(ج) كلما زادت صفة S في الأوروبتال للمهين المستخدم بواسطة ذرة الكربون لتكوين رابطة سيجما ، زاد اقتراب الإلكترونات من النواة ، وقل طول رابطة سيجما . وبناء على ذلك ، يكون طول الرابطة C—H في الإثيلين (١٠٨ pm) أقل من طولها في الإيثان (١١٠ pm) ، والرابطة الأقصر هي أيضاً الرابطة الأقوى .

مسألة ٩ - ٥ : أي من الألكينات التالية يندى أيسومرية متضمنة ؟ أذكر أسماء هذه الأيسومرات وصيغها التركيبية .



• (أ) لا توجد أيسومرات متضمنة لأن إحدى ذرات الكربون في الرابطة الثنائية تتصل بها مجموعتان إثيل .

(ب) لا توجد أيسومرات متضمنة ؛ إحدى ذرات الكربون في الرابطة الثنائية تتصل بها ذرتا هيدروجين .

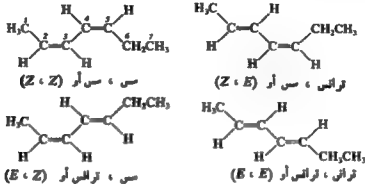
(ج) له أيسومرات متضمنة لأن كل ذرة كربون من ذرات الرابطة الثنائية تتصل بمستبدلين مختلفين :



(د) يوجد أيسومان متضمنان ، لأن واحدة من الروابط الثنائية بها مستبدلان مختلفان

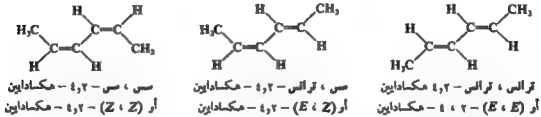


(٥) كل من الرابطين التاليين تتحقق فيها الشروط اللازمة لوجود أيسومرات هندسية ، وهناك أربعة ديمتيريومرات لمركب ٤,٢ - هيكساداين .

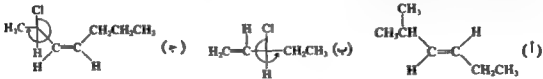


لاحظ أن كلًا من سس وترانس أو E ، Z مذكورة بنفس الترتيب المرفقة به الروابط .

(و) يوجد في هذه الحالة ثلاثة أيسومرات فقط ، نظراً لأن كل من سس - ترانس ، وترانس - سس ، يتشابهان في ترتيبهما الهندسي .

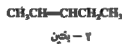


مسألة ٦-٦ أكتب الصيغ التركيبية لكل من ١ (E) - ٢ - ميثيل - ٢ - هكسين (ترانس) (ب) (S) - ٢ - كلورو - ١ - بنتين ، (ج) (R) ، (Z) - ٢ - كلورو - ٢ - هكسين (سس)

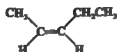


مسألة ٦-٧ أذكر الصيغ التركيبية والأسماء النظامية لكل أيسومرات البنتين بما فيها الأيسومرات الفراغية .

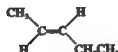
٥ يمكن اشتقاق هذه الأيسومرات بكتابة المياكل الكربونية أولاً لجميع أيسومرات البنتان ثم يتم إدخال الرابطة الثنائية . ويمكن وضع الرابطة الثنائية في ١ - بنتان بطريقتين لتعطى أيسومرين .



وتوجد أيسومرات هندسية لمركب ٢ - بنتين

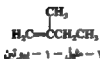


سس-أو (Z) - ٢ - يثين



ترانس...أو (E) - ٢ - يثين

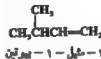
ويمكننا الحصول على الأيسوفتان على ثلاثة الكيانات أيسومرية ، ولكن لا يوجد لأي منها أيسومات عتسية .



٢ - شيل - ١ - يورثين



٢ - شيل - ٢ - يورثين



٢ - شيل - ١ - يورثين

ولا يمكن تكوين ألكين من التيريفتان



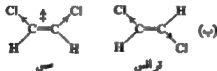
لأن إدخال رابطة ثنائية سيحط ذرة الكربون الوسطى خسر روابط . ولا يوجد كيرال واحد بين هذه البنيةيات الأيسومرية ، ولا يمكن أن تكون الذرات المرتبطة بروابط متعددة مراكز كيرالية .

مسألة ٩ - ٨ كيف تقارن درجات غليان وذوبانية الألكينات مع غليانها للألكانات المقابلة ؟

• الألكانات والألكينات لا قطبية ، ولركبتهما المقابلة أوزان جزيئية متقاربة تقريباً . وتترتب درجات غليان الألكينات من درجات غليان الألكانات ، وهي تزيد منها بحوال ٢٠ °م لكل ذرة كربون . ويذوب كلاهما في المذيبات اللاقطبية ولكنها لا تذوب في الماء ، وإن كانت بعض الألكينات ذات الوزن الجزيئي الصغير تذوب بقلّة في الماء بسبب التجاذب بين رابطة π وبين جزيئات الماء .

مسألة ٩ - ٩ بين اتجاه عزم الروابط المفردة ، والعزم النهائي للجزيء في كل من (أ) ١،١ - ثنائي كلورو إيثيلين ، (ب) سس - ، وترانس - ٢،٢ ثنائي كلورو إيثيلين .

• بين العزم المفرد بأسمه على الروابط بين كل من C ، Cl . ويحلل العزم الكلي للجزيء يسهم بنصف الزاوية بين ذرتي الكلور . وليس لعزم روابط C-H أهمية تذكر ، ولا تؤثر في الاتجاه .



سس

ترانس

(ب)

(١)

ويتساوى عزم كل من C-Cl و C-H في الاتجاه في أيسومر الترانس ، ولهذا فهي تلقى بعضها بعضاً ويصبح العزم التطبيقي لأيسومر الترانس مساوياً للصفر .

مسألة ٩ - ١٠ كيف يمكن استخدام حرارة الاحتراق في مقارنة الخلف في ثبات الأيسومات العتسية للألكينات ؟

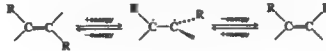
• يمين الثبات البنيتانيكي الحراري الهيدروكربونات الأيسومرية بحرقها إلى H_2O ، CO_2 ، ثم مقارنة الحرارة المتطلقة لكل جرام جزئ (احتراق ΔH) . وتكون (ΔH) أصغر ما يمكن بالنسبة للأيسومر الأكثر ثباتاً . ولترانس الكيانات أصغر

هذه القيم ، وهي هذا أكثر ثباتاً من أيسومرات البس . وفيه ذلك التحول المتأثر بدرجة الحرارة (ΔH سالبة) لأيسومرات البس إلى الترانس بواسطة الضوء فوق البنفسجي وبمفس الكواشف الكيميائية .

وتكون طاقة أيسومر البس أقل ما يمكن بسبب التنافر بين مجموعات الألكيل الموجودة على نفس الجانب من الرابطة الثنائية ، وهو أكبر من التنافر بين مجموعة الألكيل وذرّة هيدروجين في أيسومر الترانس . ويكون هذا التنافر أكبر في حالة مجموعات الألكيل الكبيرة التي تسبب فروقا أكبر في الطاقة بين الأيسومرات المتعددة .

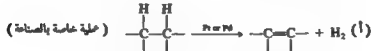
مسألة ٦-١١ اقترح ميكانيكية لتفسير التحول المتبادل بين أيسومرات البس والترانس بواسطة الإشعاع الكهرومغناطيسي في الطول الموجي الأقل من ٣٠٠ nm (نانومتر) .

٥. أظفر مسألة ٦-١١ . الجزء المستطرد يكون شكله التوافقي المقابل كما هو موضح . وتؤدي حردة الألكترونات المستطرد في هذا الشكل التوافقي إلى الحللة الأساسية لرابطة π - إلى تكوين خليط من الأيسومرات المتعددة .

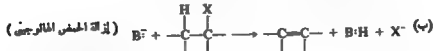


٦ - ٢ تحضير الألكينات

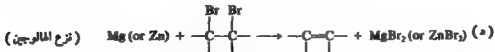
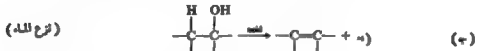
يعتبر تكسير هيدروكربونات البترول المصدر الرئيسي للألكينات التجارية .



وتعتبر معظم الألكينات في المسار بظواهر إزالة - بيتا .



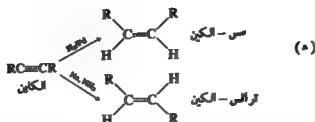
والمثل ما تحصل KOH في الإيثانول كعسر القاعدة B^- وهي في هذه الحالة $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$



وفي كل من تفاعلات إزالة الماء وإزالة المألوجين ، يكون الترتيب المفضل لنزع ذرّة هيدروجين هو $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ$ (قاعدة Saytzeff) . ويمكن القول أن التفسير يزداد تقرباً ، وذلك لأنه كلما زاد عدد مجموعات R على الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ زاد ثبات الألكين ، ويتناقص ثبات الألكينات كلما قلت درجة الاستبدال بمجموعة R كما يلي :

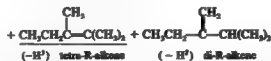
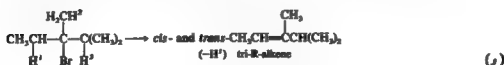
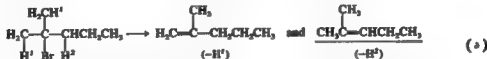
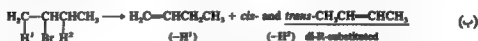
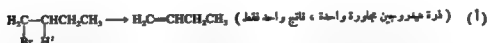


ويمكن كذلك اعتزال الألكينات اعتزالاً جزئياً إلى الألكينات

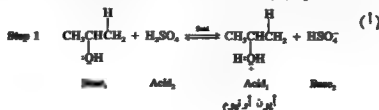


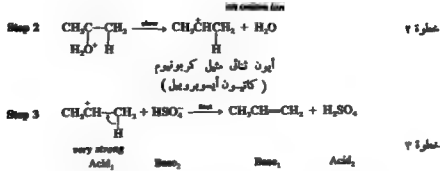
مسألة ٦-١٢ أذكر الصيغ التركيبية للألكينات المتكونة عند إزالة حمض الهيدروبروميك من بروميدات الألكيل التالية ، وضع صلا تحت الناتج الرئيسي من كل تعامل : (أ) ١-بروميوتان (ب) ٢-بروميوتان (ج) ٣-بروميوتان ، (د) ٢-برومو - ٢-مethyl بناتان ، (هـ) ٣-برومو - ٢-مethyl بناتان ، (و) ٢-برومو - ٢,٢-ثنائي مethyl بناتان .

• يزال البروم مع ذرة هيدروجين من ذرة الكربون المجاورة



مسألة ٦-١٣ (أ) اقترح ميكانيكية لنزع الماء من $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ تم من طريق تكون أيون كربوليوم وسيط . حين دور الحمض كحافز أيضا في الإحباط أن ذرة الأكسجين في ROH موقع فاعل مثل ذرة الأكسجين في H_2O . (ب) استعمل الحالات الانتقالية لتفسير ترتيب تفاعل ROH : $^\circ > ^\circ > ^\circ$.

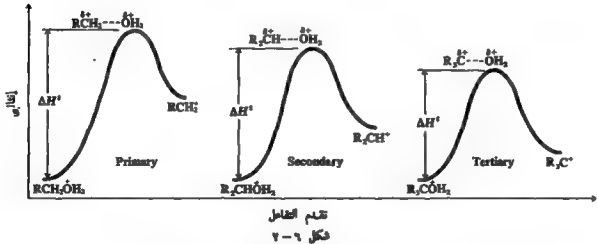




ويمكن أن يملك جزئ من الكحول كقاعدة بدلاً من HSO_4^- ، في خطوة ٢ ليصل ROH_2^+ .

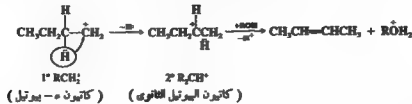
يستخدم المصطلح أيون الكربونيوم لوصف هذا النوع من الأيونات ، ولكن تسمية أيونات الكربونيوم بأسمائها الخاصة . تتبع نظامين . وعند تسمية أيون الكربونيوم ، يطلق على ذرة الكربون الموجبة أيون الكربونيوم ، ثم ترقى بها أسماء المجموعات التي ترتبط بها ، أما عند تسمية الكاتيون فيستخدم اسم المجموعة المقابلة الأصلية . وهكذا يمكن تسمية CH_3CH_2^+ ، $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ أما مثيل أو ثنائي مثيل الكربونيوم وإما كاتيون الإثيل أو كاتيون الأيسوبروبيل على الترتيب ، وغالباً ما يستخدم نظام الكاتيون لمنع حدوث أي لبس .

(ب) يعكس ترتيب نقاط الكحولات ترتيب القابلية بالنسبة لأيون الكربونيوم المبدئ ($3^\circ < 2^\circ < 1^\circ$) في الحالة الإطالية المتطرفة ٢ ، وهي الخطوة المحددة للعدل .

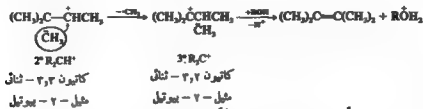


سألة ٦-١٤ عر كيف أن نوع الماء من (أ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ يصل أسماً $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ بدلاً من $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ يصل أسماً $(\text{CH}_3)_2\text{CCHOHCH}_2\text{CH}_3$ (ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

• (أ) أيون الكربونيوم (R^+) المتكون في تفاعل مشابه للخطوة الثانية في مسألة ٦-١٣ (أ) ، عبارة عن 2° ، وهو يصل إلى R_2CH^+ ، الأكز ثباتاً ، بانقلاب هيدريد 'hydride shift' (مين على جهة : H^-) وتناجر المهدوجين حلقة منها زوج الكترولونات الارتباط) .

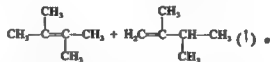


(ب) يحدث انتقال لبرومة مثيل في كاثيون R_2CH^+ ($\sim \text{CH}_3$) ليصل R_2CH^+ كاثيون R_3C^+ ، الأكثر ثباتاً .



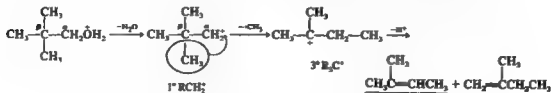
الملاحظات التي تسمى من طرف أبحاث الكربونوم معرفة دائماً لطاقلات الصل :

مسألة ٦ - ١٥ : أذكر الصيغ التركيبية المركبات المتكونة عند نزع الماء من الكحوليات التالية ، وضع خطأ تحت الناتج الرئيسي .

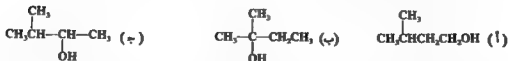


الناتج الرئيسي به عدد من مجموعات الألكيل على ذرات الكربون غير المشبعة

(ب) لا يمكن نزع الماء من كحول التيرينيل ليصل الكين دون حدوث تفاعل ، وذلك لعدم وجود ذرات هيدروجين على ذرة الكربون المجاورة (بيتا) . ويصل كاثيون التيرينيل RCH_2^+ إلى الكاثيون R_3C^+ ، الأكثر ثباتاً ، بواسطة انتقال مثيل CH_3 : ، يتجه لفتح بروتون H^+ .



مسألة ٦ - ١٦ : ضع أولاً من ١ للثقل إلى ٣ للأقل لبيان السهولة النسبية لنزع الماء ، ثم ظل السبب في اختيارك .

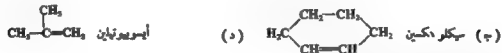
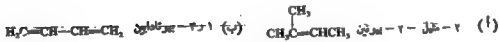
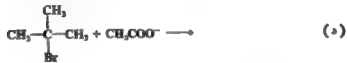


• (1) ، ١ ، (ب) ، ٢ ، (ج) . وتسهل سهولة نزع الماء على السهولة النسبية لتكوين R^+ التي تصد كذلك على ثبات هذا الكاثيون ، وهي أكبر ما يمكن للكحول R_3C^+ (ب) وأقل ما يمكن للكحول R_1C^+ (1) .

مسألة ٦ - ١٧ : أذكر الصيغ التركيبية للمواد المتطايرة التي تطو ٢ - يوتين عند معالجتها بالكواشف التالية : (1) حفص الكبريتيك المركز الساخن ، (ب) KOH الكحولية (ج) تراب الفرك والكحول (د) هيدروجين وحار .

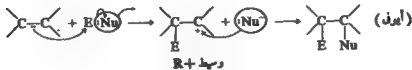


مسألة ٦-١٨ : اكتب الصيغ التركيبية واسم المركب العضوي الأساسي الذي يتكون في التفاعلات الآتية :

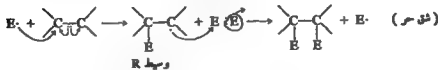


٦ - ٢ الخواص الكيميائية للألكينات

تدخل الألكينات في تفاعلات الإضافة عند الرابطة الثنائية . وتعمل الكروونات π في الألكينات موقفاً نيوكليوفيلياً ، وهي تتفاعل مع الألكتروليتات عن طريق ثلاث ميكانيكيات (أنظر مسألة ٢-٣٥) .



وسيط R+



وسيط R



حالة انتقالية

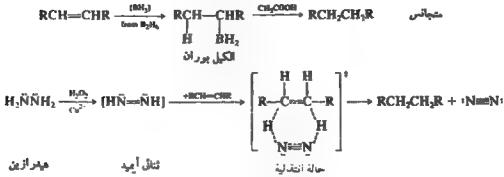
المحول إلى ألكانات :



وتبين المدلات النسبية للهدرجة



أن المحل يقل بالإعانة الفراغية .



مسألة ٩-١٩ : إذا أعطيت حرارات الهدرجة التالية ΔH_f° - بوحدة kJ mol^{-1} :

- ١- بنتين : ١٢٦ ، سيس - ٢- بنتين : ١٢٠ ، ترانس - ٢- بنتين : ١١٥ . (أ) استعمل منحنى الآتالي لاشتقاق تعميمين متعلقين بالثبات النسبي للألكينات . (ب) حل تساهد ΔH_f° المركب ٢- ميثيل - ٢- يوتين في وضع هذه التسميات ؟ (ج) حرارات الاحتراق المقابلة ΔH_c° هي : ٢٢٧٦ ، ٢٢٦٩ ، ٢٢٦٥ kJ mol^{-1} ، فهل تفسى هذه القيم مع التسميات التي وضعتها في (أ) ؟ (د) حل تساهد ΔH_c° المركب ٢- ميثيل - ٢- بنتين في هذه المقارنة ؟ (هـ) اقترح قيمة نسبية لدالة ΔH_c° المركب ٢- ميثيل - ٢- يوتين .

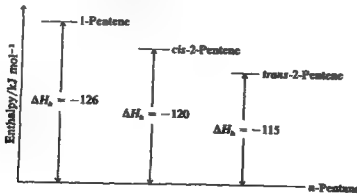
٥ . (أ) أنظر شكل ٦-٣ ، كلما قلت قيمة ΔH_f° زاد ثبات الألكين . (١) الألكين الذي يوجد به عدد أكبر من مجموعات الألكيل حل الرابطة الثلاثية ، هو الأكثر ثباتاً : ٢ بنتين < ١- بنتين . (٢) عادة ما يكون أيسور الترانس أكثر ثباتاً من أيسور السيس . وتوجد مجموعات الألكيل الضخمة في أوضاع شبه متعاطفة في أيسور الترانس ، وفي أوضاع شبه محسوفة في أيسور السيس .

(ب) لا . والألكينات التي تجري مقارنتها يجب أن تغطي نفس الناتج عند الهدرجة .

(ج) نعم . مرة أخرى ، تسمى القيمة العالية أن الأيسور أقل ثباتاً .

(د) نعم . تغطي جميع الأيسورات الأربعة عند احتراقها نفس التواتج CO_2 ، H_2O .

(هـ) أقل من ٢٢٦٥ kJ mol^{-1} ، لأن هذا الأيسور عبارة عن الكيل ثلاثي الاستبدال ، في حين أن ٢- بنتين ثلاثي الاستبدال .



شكل (٦-٣)

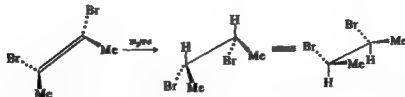
٦ - تفاعلات الإضافة الألكترونية القطبية

يرفع جدول ١ - ٦ نتائج الإضافة الألكترونية للكواشف القطبية إلى الأثيلين

جدول ١ - ٦

النتائج		الكاشف	
التركيب	الإسم	التركيب	الإسم
$\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{X}$	ثنائي هاليد الأثيلين	$\text{X}:\text{X}$	هالوجينات (Br_2 ، Cl_2) فقط
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$	هاليد أثيل	$\text{H}:\text{X}$	أحماض هاليد الهيدروجين
$\text{CH}_3\text{XCH}_2\text{OH}$	أثيلين هالوهيدرين	$\text{X}:\text{OH}$	أحماض هيدرو هالوجينية
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$	كبريتات أثيل هيدرو هيدروجينية	$\text{H}:\text{OSO}_3\text{H}$	حمض كبريتيك (بارد)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	كحول أثيل	$\text{H}:\text{OH}$	ماء (H_3O^+ مخلط)
$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{BH}_2] \rightarrow (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{B}$	أثيل بوران	$\text{H}_2\text{B}:\text{H}$	بوران
$\text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	جليكول أثيلين	$\text{H}:\text{O}:\text{CHO}$	حمض فوق أكسي فورميك

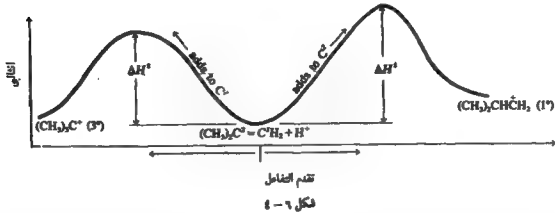
مسألة ٦ - ٧ وضع الكيمياء الفراغية للإضافة الخلفية غير المتجانسة للهيدروجين ، إذا علم أن قرأسي $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CBrCH}_3$ يعطي راسم $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_3$ ، في حين يعطي أيسومر السيس مركب الخيزو .



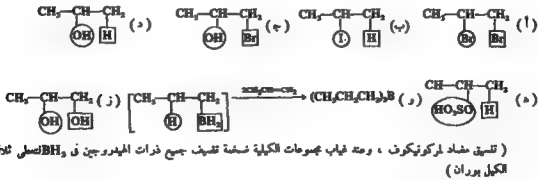
تتميز ذرات الهيدروجين على سطح الحافز الصلب ، وتصفى من جانب واحد (سيس) إلى رابطة π للاتكين المتر .

مسألة ٦-١١ : اذكر الخواص الفيزيائية غير المتشابهة مثل HX تنسب إلى الألكينات غير المتشابهة مثل البروبين طبقاً لقاعدة ماركوفنيكوف 'Markovnikov's rule' : يضيف الجزء الموجب مثل H في HX ، إلى ذرة الكربون التي تحصل عدد أكبر من ذرات الهيدروجين (التي يصبح أكثر غنى) . فسر ذلك على ضوء ثبات الكاتيون الوسيط .

• الكاتيون الأكثر ثباتاً ($2^\circ > 1^\circ > 0^\circ$) أقل بالنسبة لمادة الاصلية ، ويكون بمرءة أكبر (شكل ٦-٤) .



مسألة ٦-١٢ : اذكر النسبة التركيبية الناتج العضوي المتكون من تفاعل $CH_3CH=CH_2$ مع كل من : Br_2 (أ) ، HI (ب) ، H_2O (د) في حمض (ج) ، H_2SO_4 بارد (د) ، BH_3 من $BH_3 \cdot H_2O$ (ز) ، حمض ثيوفوريك ، $HCOOH$.
 • الجزء الموجب (H^+) من المادة المضافة صابرة عن الكربونيل (E^+) الذي يكون $CH_3CH^+CH_3$ بدلا من $CH_3CHCH_3^+$.
 توضح E^+ داخل مربع ؛ Na^+ داخل دائرة .



مسألة ٦-١٣ (أ) ما هو المبدأ الذي يستخدم لتفسير الميكانيكيات المائلة لنزع الماء من الكحوليات وهدارة الألكينات ؟
 (ب) ما هي الظروف التي تساعد على تقاطعات نزع الماء بدلا من تقاطعات الهدارة ؟
 • (أ) مبدأ الانتكاسية الميكروسكوبية ، التي يصف ميكانيكيات مائلة لتقاطعات الطردية والعكسية مما يكون التفاعل انتكاسياً .

$$RCH_2CH_2OH \xrightarrow{H^+} RCH=CH_2 + H_2O$$

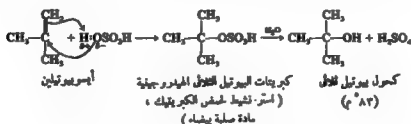
 (ب) انخفاض تركيز الماء وارتفاع درجة الحرارة يسلان على تكوين الألكين ، لأن الألكين المتطير يتبخر خارج غلظ التفاعل ،

و يؤدي إلى تغير الأتزان . وتحدث هجرة الألكينات عند درجات الحرارة المنخفضة ، ومع الأحماض الخفيفة إلى تقدم تركيزاً
عالياً من الماء كدالة دافعة في التفاعل .

مسألة ٦-٧ لماذا تستخدم الهاليدات المهدرجة القلوية الجافة ، وليس محاليلها المائية لتجفيف الهاليدات الثقيلة من الألكانات ؟

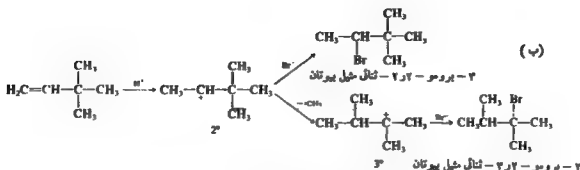
• حالات الهيدروجين الغازية أحماض أقوى ، والكرونيولات أفضل من H_2O^+ المتكون في محالها المائية . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الماء ، وهو بوليمير ، يستطيع أن يتفاعل مع R^+ ليحل كحول .

مسألة ٦-٢٥ يذيب غاز الأسيرويلين في ٦٣٪ H_2SO_4 ليجلي مائعة صلبة يضاء متجعة وعند تخفيف محلول H_2SO_4 بالماء، ثم تسخينه، يكون المركب النضوي الناتج حلوقن محال يظل عند ٨٠°م - غرس ذلك.



مسألة ٦ - ٧٩ ربّ الألقينات التالية تبعاً لزيادة في قاطعيتها عند إضافة الأحماض المهدرجة والوجبة



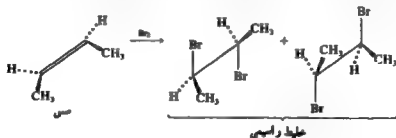


مسألة ٩-٢٨ قارن وفسر المعدلات النسبية للإضافة إلى الألكينات (الفعالية) لكل من ، HI ، HBr ، HCl .

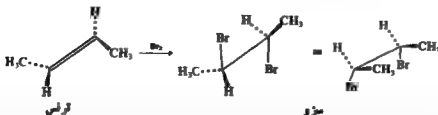
• تعتمد الفعالية النسبية على قدرة HX لمح البروتون H^+ (الحمضية) لتكوين R^+ في الخطوة الأولى المحددة للعدل. وترتيب الفعالية والحمضية هو $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

• مسألة ٩-٢٩ (أ) ما الذي تدل عليه كل من الملاحظات التالية عن ميكانيكية إضافة البروم إلى الكين ؟ (i) في وجود ملح Cl^- ، يمكن عزل بعض من برومو كلورو الكان - المألوف بالإضافة إلى ثنائي البروميد - المألوف ، بينما لا يتكون ثنائي الكلوريد . (ii) عند استخدام سس - ٢ - يوتين ، يتكون داسم - ٢٢ - ثنائي برومويوتان فقط . (iii) عند استخدام ترانس - ٢ - يوتين ينتج ميزو - ٢٢ - ثنائي برومويوتان . (ب) اذكر ميكانيكية تفسر مع هذه الملاحظات .

• (أ) (i) يضيف البروم في خطوتين. إذا أضيف Br_2 في خطوة واحدة فلا يتكون برومو كلورو الكان . وبالإضافة إلى ذلك يجب أن تشمل الخطوة الأولى إضافة الكربوكسيل (Br^+ من Br_2) وبذلك إضافة نيوكليوفيل الذي قد يكون Br^- أو Cl^- . ويوضح هذا السبب في اختفاء النتائج على ذرة بروم واحدة على الأقل . (ii) تضيف ذرة بروم فوق مستوى الرابطة الثلاثية ، وتضيف الذرة الأخرى من الجاه أسفل المستوى . وتعرف هذه الإضافة بالإضافة المعاكسة (ترانس) . وبما أن Br^+ يمكن أن يضيف من الناحية العليا لأي من ذرات الكربون ، لذلك ينتج خليطاً راسمياً .

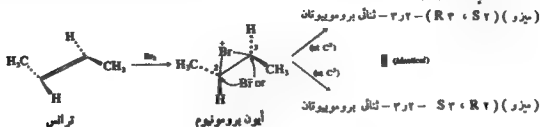


(iii) وهذا ما يميز الإضافة المعاكسة .



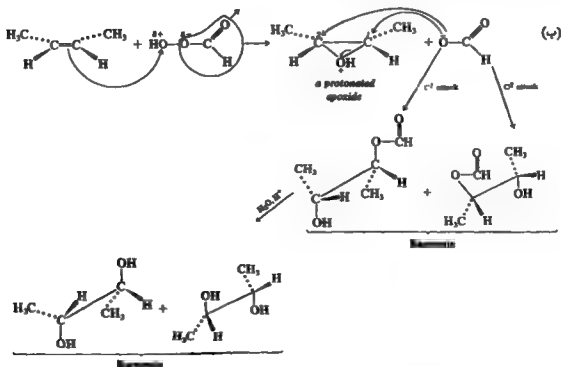
والفاعل نوعي من الناحية الفراغية ، لأن الأيسومرات الفراغية المختلفة تعطي نتائج مختلفة فراغياً ، وشال ذلك ، سس - راسم ، ترانس - ميزو . ونظراً لهذه النوعية الفراغية فإن الوسيط لا يمكن أن يكون أيون الكربونيوم الحر $\text{CH}_3\text{CHBr}^+\text{CHCH}_3$. ويتكون نفس أيون الكربونيوم من كل من سس وترانس - ٢ - يوتين ، مما يجعل توزيع النتائج من كلا المادتين المتضامتين متماثلاً .

(ب) لتفسير النوعية الفراغية يستبدل أيون الكربونيوم المفتوح بأيون حتى به مبرر يصل فيه Br^+ جزئياً بكل من ذرى الكربون (أيون برومونيوم 'bromonium ion'). وهذه الطريقة يمكن الاحتفاظ بالفروق الكيميائية الفراغية للمواد الابتدائية في المركب الوسيط. ويقوم التوكليوفيل في الخطوة الثانية بهجامة الجانب للهاد لهبوة المبرر ، ليصل ناتج الإضافة للهاد .



مسألة ٦ - ٣٩ (أ) وضع الكيمياء الفراغية لتكوين الجليكول بواسطة حمض فوق الفورميك (HCO_2H) ، إذا كان مس - ٢ - يوريتين يعطي جليكول واسبى ، ويعطي ثرائس - ٢ - يوريتين شكل ميزو . (ب) أشرح ميكانيكية ذلك .

• (أ) التفاعل إضافة مضادة ذات نوعية فراغية تشبه حالة إضافة Br_2 .



مسألة ٦ - ٣٩ وضع الكيمياء الفراغية لتكوين الجليكول بواسطة محلول برمنجنات البوتاسيوم المائي البارد ، إذا كان مس - ٢ - يوريتين يعطي جليكول - ميزو ، ويعطي ثرائس - ٢ - يوريتين المحلوط الرئيسي .

• التفاعل مضادة من جانب واحد (مس) ذات نوعية فراغية لأن كلا من مجموعتي OH ترتبط من نفس الجانب .

مسألة ٦-٣٣ اكتب الصيغة التركيبية لكل من (أ) بوليمر الألكين الثلاثي والرئيسي الذي يتكون من $(CH_3)_3C=CH_2$ ،
(ب) البوليمر الثلاثي للألكين المتكون من $CH_3CH=CH_2$ (من R^+ القاهري).

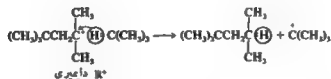


توجد الوحدات المفردة المضاعفة داخل إطارات مربعة أو مستطيلة .



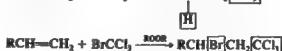
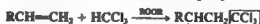
مسألة ٦-٣٤ اقترح ميكانيكية لإضافة الإلكترون بحيث تشمل الخطوة الرئيسية على انتقال هيدريد (H-) داخل جزيئي.

أظهر خطوات (١)، (٢) في مسألة ٦-٢٢ لتكون R^+ الباعدي.



وتتبع هذا الانتقال المديري الداخلي جزئياً، يفكر أن أيون $\text{C}^+(\text{CH}_3)_2$ ، الذي يضيف إلى جزيء $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ لاستكمال السلسلة ومادة مانقطة H^\oplus تاركاً R^+ .

إحصائيات الشئ آخر :

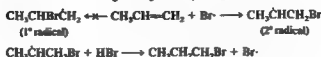


مسألة ٦-٢٥ اقترح ميكانيكية الشق الحر لتوال السلسلة في إضافة HBr ، حيث تهجم Br^{\cdot} الألكين لتكوين شق كبروك
أكبر بيتا .

خطوات الإجراء

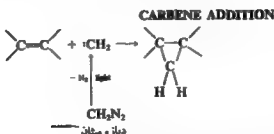


خطوات التوالى المتبادل للتفاعل



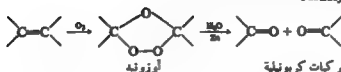
وتقوم $\text{Br}\cdot$ المتولدة في خطوة التوالى الثانية باستكمال السلسلة .

إضافة الكربين :

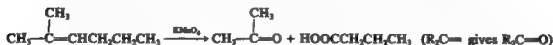


تفاعلات كسر الرابطة :

التفصل الأوزوني : ozonolysis

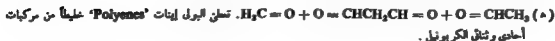
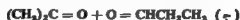


الأكسدة القوية بالبرمنجيات : KMnO_4

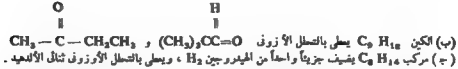


- مسألة ٩-٣٩ اذكر النواتج التي تتكون عند التفصل الأوزوني لكل من
- (أ) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ، (ب) $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ ، (ج) $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ، (د) سيكلوبنتين ، (هـ) $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3$

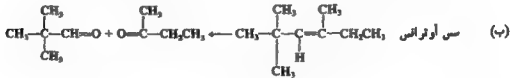
• الحصول على الإجابات الصحيحة ، أكشط الرابطة الثنائية ، واربط $\text{O} =$ بكل من ذرى الكربون السابق ارتباطهما بالرابطة الثنائية . ويجب أن يتساوى العدد الكلى لذرات الكربون في النواتج الكربونيلية وفي الألكين المتفاعل .



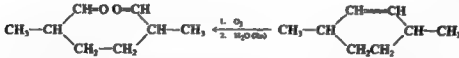
مسألة ٩ - ٧٧ استنبط تراكيب الألكينات التالية .



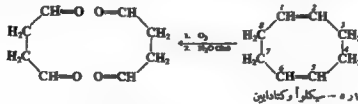
(د) مركب C_8H_{12} يصنف جزئياً من الهيدروجين ، ويعطى بالتصلب الأوزوني جزئين من ثنائي الألدع $O=CHCH_2CH_2CH=O$.
(أ) يشير تكوين مركب كربونيل واحد إلى أن الألكين متشقق التركيب حول الرابطة الثنائية . اكتب تركيب الكيتون مرتين ، بحيث تواجه مجموعات $C=O$ بعضها البعض ، وعند استبدال ذرات الأكسجين برابطة ثنائية يتضح تركيب الألكين .



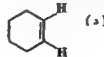
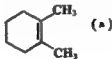
(ج) C_8H_{16} يشغل حل أربع ذرات أقل من الألكان المقابل C_8H_{18} ، وبذلك يكون هناك موقعان لعدم التشبع . ويمكن تفسير أحدهما بوجود مجموعة $C=C$ ، لأن الألكين يصنف جزئياً من الهيدروجين . والموقع الثاني لعدم التشبع على التركيب ، وهذا يكون المركب سيكلو الكين (الكين حلقي) ، وتم التوصل إلى تركيبه بكتابة مجموعي الكربونيل الطرفيين في مواجهة بعضها البعض .



(د) افرق بين C_8H_{12} والألكان C_8H_{18} ومقداره ست ذرات من الهيدروجين ، بين وجود ثلاثة مواقع لعدم التشبع . وبين امتصاص جزئين من الهيدروجين وجود رابطتين ثنائيتين بينما يكون الموقع الثالث لعدم التشبع عبارة عن تركيب حلقي . وعند كتابة جزئين من الناتج بحيث تواجه أزواج $C=O$ بعضها البعض يتبين لنا أن المركب عبارة عن دايين حلقي .



مسألة ٩ - ٧٨ اذكر النواتج المتكونة عند معالجة المركبات التالية بالبرمنجنات الساخنة (١) $H_2C=CH_2$ ،
(ب) $CH_3CH=CHCH(CH_3)_2$ ، (ج) $C=C(C_2H_5)_2$ ، (د) $(CH_3)_2C=C$



• ذرة الكربون المتصلة برابطة ثنائية وتحمل ذرتي هيدروجين (رابطة ثنائية طرفية) تنطى CO_2 ، أما ذرة الكربون التي تحمل ذرة هيدروجين واحدة، فتصلب، فتصلي كبروكسيليك RCOOH على حين تنطى ذرة الكربون التي لا تحمل هيدروجين ، كيتون $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ ،

(أ) CO_2 (نتائج واحدة فقط لأن الألكين متناظر) .

(ب) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOOCCH}(\text{CH}_3)_2$

(ج) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} + \text{O}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

(د) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

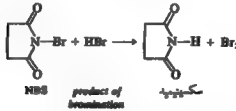
(هـ) $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$

SUBSTITUTION REACTIONS AT ALLYLIC POSITION

تفاعلات الاستبدال عند مواقع الأليل :



التركيز المنخفض للبروم يأتي من ذ - برومو سكبينيد (NBS) .



كلوريد ثنائي الكبريت

وتلقب هذه المخلجات استبدالات التثاقيل للألكانات (أنظر ص ٦٤) . وترتيب فعالية التثاقيل الهيدروجين كما يلي :

فأليل $^1 > ^2 > ^3 > ^4$ أليل

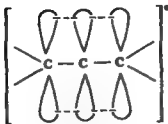
مسألة ٦ - ٣٩ استخدم مفهوم (أ) الرتين ، (ب) تفاعل أورتال π المت (ج) عدم تحيد المكان . لتفسير إثبات غير المتاح لتفاعلات ثنائي الأليل .



(أ) يمكن كتابة تركيبين متكافئين لرتين :



وهذا يكون لمساهمات ثنائي الأليل ثمر كبير من طاقة الرتين (قسم ٢ - ٧) ويكون ثابتاً نسبياً .



(شكل ٦ - ٥)

(ب) ذرات الكربون الثلاث بوحدة الأليل هيئة مستقيمة . ولكل منها

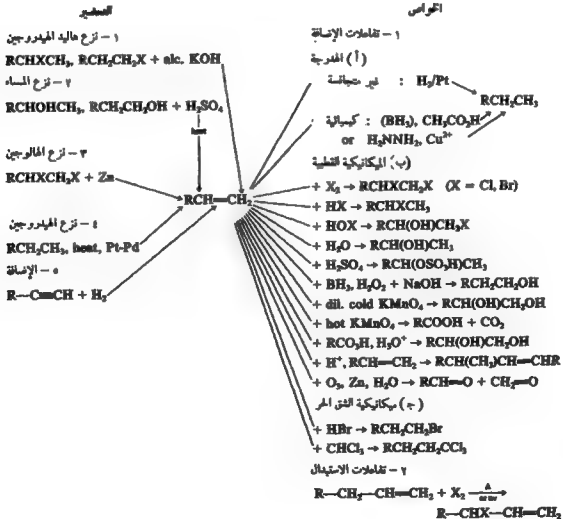
أوربتال p يقع في مستوى مشترك (شكل ٦-٥) . وتتداخل هذه الأوربتالات لتصلب نظام π عند ، وهذا يؤدي إلى عدم تحيد مكان الإلكترون المفرد . ويؤدي عدم التحيد هذا إلى ثبات اللش الحر لمشتقات الأليل .

مسألة ٦-٥ حدد نوع كل مجموعة من ذرات الهيدروجين في $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (مثل ^1H ، أليلية ... الخ) ، وبين فعاليتها النسبية نحو ذرة بروم Br^\cdot مستخدماً (١) لأكثرها نشاطاً ، (٢) لثابتها ومكاناً . عند ترتيب ذرات الهيدروجين كما يلي :



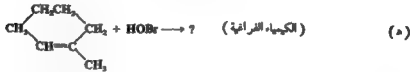
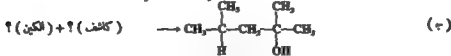
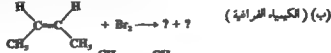
تحصل على (a) ^1H ، أليلية (٢) ؛ (b) فائيلية (٦) ؛ (c) ^2H ، أليلية (١) ؛ (d) ^3H ، (٤) ؛ (e) ^3H ، (٢) ؛ (f) ^3H ، (٥) .

٦ - موجز كيمياء الألكينات



مسائل التفاضلية

مسألة ٩-١١ اكتب صيغاً تركيبية للمركبات العضوية المشار إليها بعلامه ؟ ، ثم وضع الكيمياء التفاضلية كلها طلب ذلك .



ثانوى ، به R ٢ نقط

رئيسى ، به R ٢ حل $C=C$ (ب) إضافة معادلة إلى سى ديسايتريومر تعطي بنطاً راسمياً ،



(ج) الكحول ٢ يتكون بالهدرة المحيطة بالهفيس للمركب ،

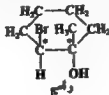


والكاف هو هفيس الكبريتيك الهفيس



(هـ) في هذه الإضافة التثنية التي تتبع قاعدة مركزيكوف ، تضعيف ذرة البروم الموجبة إلى ذرة الكربون التي تحمل الهيدروجين .

وتكون الإضافة معادلة ، وتصبح ذرة البروم ثنائى بالنسبة لمجموعة OH ، وس بالنسبة لمجموعة CH₃ .



$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\cdot \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot \xrightarrow{-h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot \xrightarrow{-\text{H}\cdot} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\cdot \xrightarrow{-h\nu} \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3
 \end{array}$$

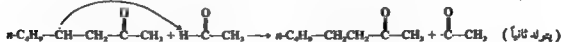
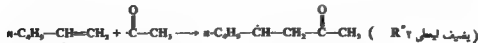
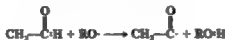
• انظر شكل ٦-٦



• خطوات الابتداء هي:

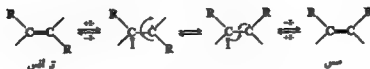
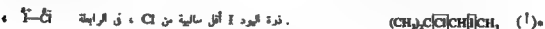


وخطوات التوالی هي



مسألة ٦ - ١١: اقترح ميكانيكية لتقارن الحركية التحوّل المتبادل بين أسومرات سي وتوافقي بالتسعين مع اليود .

• طاقة تفكك رابطة اليود منخفضة (161 kJ mol^{-1}) ويكون فترتان من اليود I° بالمتحين. ويضيف I° إلى الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ ليكون ثقب كربوني يدور حول رابطة سيجما الموجودة به ليخضع شكلها فراغياً عطفاً. ورابطة $\text{C}-\text{I}$ تكون ضعيفة هي الأخرى (222 kJ mol^{-1}) ويفقد الفتح ذرة يود I° تحت هذه الظروف. ويعاد تكوين الرابطة الثنائية مرة أخرى، ويسهل التشكلان الفراعين عطفاً عن أسوسيرى من وقت إلى آخر.


$$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{HSCH}_3 \longrightarrow ? \quad (\psi) \qquad (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3 + \text{I}-\text{Cl} \longrightarrow ? \quad (\text{I})$$


وهي تنضيف إلى فرة الكربون التي تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين.



الهيدروجين H أقل سالية من الكبريت S $\text{H}-\ddot{\text{S}}\text{H}_2$; S



تقلل الشحنة الموجودة على التروجن من ثبات أي شحنة موجبة محورة . ويكون $(CH_3)_3N^+CH_2CH_3$ أكثر ثباتاً من $(CH_3)_2N^+CHCH_3$ ، بالإضافة ضد ماركونيكوف .

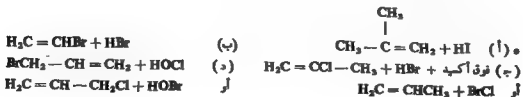
(د) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$. وتسمى المجموعة الجانبية للألكروانات CF_3 ، وهي مجموعة قوية ، إلى عدم ثبات الشحنة الموجبة المجاورة ، ولذلك فإن $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ هو الوسيط بدلاً من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$.

مسألة ٦-٦: فسر الملاحظات التالية : (أ) في تفاعل البروم مع الجبرين في الكحول الأيثل ، لا يتكون $\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_3$ فقط ، بل ينتج أيضاً $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. (ب) أسيتوبيرولين أكثر غاطية من ١-يوتين تجاه إضافة CCl_4 المحبلة بلون الأكسيد . (ج) وجود أملاح الفضة يجعل من ذوبان الألكينات في الماء .

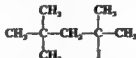
هـ (أ) يتفاعل أيون البرومونيوم الوسيط مع كل من $C_2H_5OH + Br^-$ كتيوكليوريد ليصل للمنتجين التاليين. (ب) كلما كان الشق الحر الوسيط ثابتاً ، كان الألكين أكثر قابلية. وبنسبة $H_2C = CHCH_2CH_3$ الشق $\dot{C}Cl_2$ ليصل الشق 3 ، الأقل ثباتاً $Cl_2CCH_2\dot{C}(CH_3)CH_2CH_3$ ، بينما يتفاعل $H_2C = C(CH_3)_2$ ليصل الشق 3 ، والأكثر ثباتاً ، $Cl_2CCH_2\dot{C}(CH_3)_2$ (ج) تتصل $A_g +$ بمراتب تتناسب مع الألكين على هيئة أروابط π لتصل إلى ثباتها π أيون البرومونيوم ، ولكنه أكثر ثباتاً .



مسألة ٦-٧: اكتب الصيغ التركيبية للألكينات والكلوكات التي تتفاعل مع: (أ) $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (ب) CH_3CHBr_2 ،
(ج) $\text{BrCH}_2\text{CHClCH}_3$ (د) $\text{BrCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{Cl}$.



مسألة ٦-٨: أذكر الخطوات اللازمة لتحقيق المركبات التالية بمصيلة مناسبة. يمكن كذلك استخدام كواشف غير عضوية ومهبطات. (أ) ١- كلوروبنتان إلى ٢- ثنائي كلوروبنتان، (ب) ١- كلوروبنتان إلى ٢- كلوروبنتان. (ج) ١- كلورو بنتان إلى ١- بروموبنتان. (د) ١- بروموبنتان إلى ٢- ثنائي هيدروكسي بنتان. (هـ) كلوريد أيسوبوتيل إلى



هـ أفضل طريقة لإجراء هذه التحليلات هي أن تبدأ من النهاية ، أخفئ في الاحبار المادة الابتدائية . (أ) الناتج المطلوب هو ثنائي الكلوريد - المصهور ، وينتج بإضافة الكلور إلى الألكين المناسب ، والذي يحضر بدوره بإزالة كلوريد الهيدروجين من المادة الابتدائية .



(ب) الحصول على ناتج نقي، أضف HCl إلى ١ - يمكن كالأجري في جزء (أ).



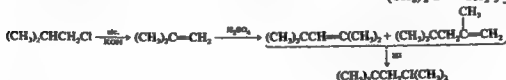
(ج) إضافة حمض مبركونيكوف لمرکب HBr إلى ١ - (بنزن) (جزء أ) .



(د) تحضير الجليكولات بالأكسدة المتعددة للألكينات .



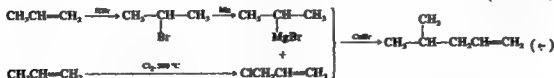
(د) يحصى الناتج على ضعف عدد ذرات الكربون الموجودة بالمادة الابتدائية ، والمبكل الكربون في الناتج يقابل مثله في الدامر $(CH_3)_2C=CH_2$



مسألة ٦-٩: بن كيف يمكن تحويل البروتين إلى (١) اوه - هكساداين ، (ب) پروموبروين . (ج) ا - ميثيل -
١ - بنين .



(يتكون قليلا من $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CH}_2$ لأن ذرة الهيدروجين ٢ في CH_3Br — أكثر حمضية من ذرة الهيدروجين ٣ في $-\text{CHBr}-$).



مسألة ٦ - ٥٥ يؤخذ نزع الماء من ٣,٣ - ثنائي شيل - ٢ - بيوتانول $(CH_3)_2OCHOHCH_2$ إلى تكوين الكيتين ليس من بينها $(CH_3)_2OCH=CH_2$. وضع تركيب كل منهما .

• الأيون الذي يكون أولاً ، وهو $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{CHCH}_3$ ، يحدث به انتقال الميثيل CH_3 : ليطي

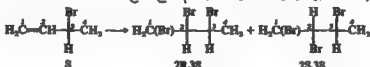


الذي يحل كلا من



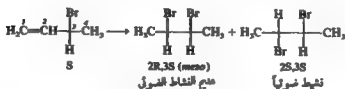
مسألة ٩-١٠ (أ) يضاف البروم إلى $(S)\text{-H}_2\text{C}=\text{CHCHBrCH}_3$. أذكر إسمائات نواتج ، وعلامات S ، R ، لنواتج حل النواتج نشطة ضوئياً ؟ (ب) كرر السؤال (أ) مستخدماً HBr .

(أ) ذرة الكربون الثنائية C^2 تصبح كيرالية ، ولا تعتبر حيث ذرة الكربون الثالثة C^3 . ويوجد ديساير يورمان نشطان ضوئياً المركب ١،٢،٣- ثلاثي بروميوتان . ومن الأفضل رسم الصيغ بوضع ذرات الهيدروجين في خطوط رأسية

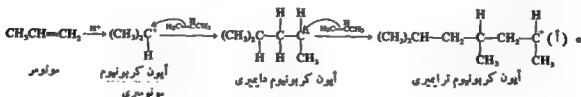


(نشط ضوئياً) (نشط ضوئياً)

(ب) يوجد ديساير يورمان لمركب ١،٢- ثلاثي بروميوتان



مسألة ٩-١٠ يمكن تخليق اليول بروبيلين بلمرة البروبيلين المسجلة بالمحفز . (أ) وضح الخطوات الأولى الثلاث . (ب) بين الوحدة المتكررة (مر mer) .



(ب)

مسألة ٩-١٠ حدد الطرق التي قد يتفاعل بها R^+ .

١) يتحد مع نيوكليوفيل .

(ب) يملك كمحفز قوي معيلاً بروتون مجاور H^+ ومكوناً الكين .

(ج) يتبدل بمحور انتقال هيدريد H^- : أو انتقال R^- : ليحلى R^+ أكثر ثباتاً .

(د) يضيف إلى جزيء الكين ليحلى R^+ ذو وزن جزيء أكبر (نوع من الاتحاد مع النيوكليوفيل) .

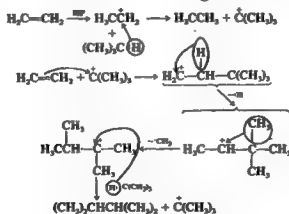
(هـ) ينتزع هيدريد H^- من الكين .

مسألة ٩-١٠ كيف تتغير من البروبان (أ) CH_3CHDCH_3 ، (ب) CH_3CHDCH_2D ، (ج) $CH_3CH_2CH_2D$ ؟

• (أ) أنف D_2 في وجود البلاتينوم .

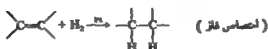
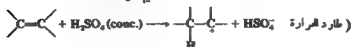
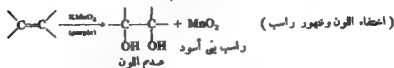
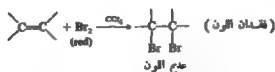


مسألة ٦ - ٥ : تم ألكلة الأثيلين بواسطة الأيسوبوتيلين في وجود حمض (HF) ليحل أساساً $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ وليس $(CH_3)_2CCH_2CH_3$ و $(CH_3)_2CCH_2CH_3$. كيف تملل تكون الناتج .



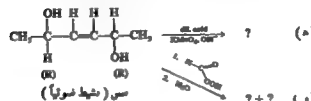
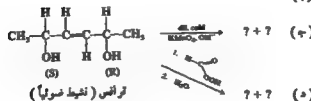
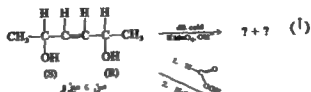
مسألة ٦ - ٥ : أذكر أربعة اختبارات كيميائية بسيطة تميز الكين من الكان .

• يشيز الاختبار الكيميائي البسيط الناتج ، يوقع حدث يمكن مشاهدته مثل التغير في اللون أو تكون راسب ، أو تصاعد غاز ، أو انصصاص غاز ، أو انطلاق حرارة .

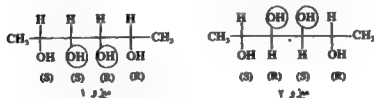


ولا تملل الألكانات أي من هذه الاختبارات .

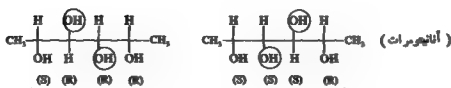
مسألة ٦-٧ من الحية ، والعلامات الفراغية ، ومواصفات S ، R ، التواتج رباعية الهيدروكسي البنية .



٥ (1) الإضافة من نفس الجانب لمجموعات الهيدروكسيل الحاملة بالفواثر :



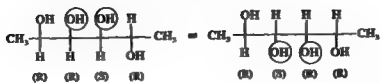
(ب) الإضافة من الجانب للمضاد لمجموعات الهيدروكسيل الحاملة بالفواثر :



(ج) الإضافة من نفس الجانب : نفس التواتج كما في جزء (ب) .

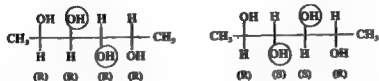
(د) الإضافة من الجانب للمضاد : نفس التواتج كما في جزء (1) .

(هـ) الإضافة من نفس الجانب :



يتكون أيسومر فراغي واحد نشيط ضوئياً .

(و) الإضافة من الجانب للمعاد :



يتكون أيسومران فراغيان لهما نشاط ضوئي .

الفصل السابع

هاليدات الكيل Alkyl Halides

٧ - ١ مقدمة

تصنف هاليدات الألكيل بالصيغة العامة RX حيث R مجموعة الكيل ، أو مجموعة الكيل مستبدلة ، و X أي ذرة من ذرات الهالوجين .

مسألة ٧ - ١ أكتب الصيغ التركيبية وأسماء IUPAC لكل أيسومرات : (أ) C_2H_5Br . صنف هذه الأيسومرات من حيث هي ثلاثية (3) ، أو ثنائية (2) ، أو أحادية (1) . (ب) C_3H_7Cl . صنف الأيسومرات ثنائية الكلوريدات التوافقية وثنائية الكلوريدات المتجاورة .

• خط كل أيسومرات الهيدروكربون الأصل ، ثم استبدل واحدة من كل نوع من ذرات الهيدروجين المتكافئة بذرة هالوجين X . ويكتب اسم IUPAC الصحيح لنوع الإزدواج .

(أ) الهيدروكربونات الأصلية هي أيسومرات البنتان . ويطلي بنتان $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ثلاثة نواتج أحادية البروم الموضوعة فيما يلي مع تصنيفها .



٣ - برومو بنتان (2)

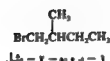


٢ - برومو بنتان (2)



١ - برومو بنتان (1)

ويتم تصنيف حل البات التركيبية : RCH_2Br (1) ، R_2CHBr (2) ، R_3CBr (3) .
ونحصل من الأيسوبنتان $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$ على أربعة أيسومرات .



١ - برومو - ٢ - ميثيل
بيوتان (1)



٢ - برومو - ٢ - ميثيل
بيوتان (2)



٢ - برومو - ٣ - ميثيل
بيوتان (2)



١ - برومو - ٣ - ميثيل
بيوتان (1)

والمركب $CH_3CH(CH_2Br)CH_2CH_2CH_3$ هو أيضاً ١ - برومو - ٢ - ميثيل بيوتان ، حيث أن مجموعتي الميثيل المتصلين بذرة الكربون الثلاثية C^3 متكافئتان .

وتسمى بيوتان ثنائي حشرة ذرة متكافئة من ذرات الهيدروجين ، ولهذا فإن له ناتج استبدال واحد فقط من أحادي البروم ، $(CH_3)_2CHCH_2CH_2Br$ (1) ، ١ - برومو - ٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبان .

(ب) بالنسبة لمركبات ثنائي كلورو بيوتان ، نوضح ذرات الكلور أولاً على كل ذرة كربون في السلسلة المستقيمة وهذه ثنائي كلوريدات توافقية ،

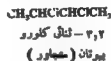
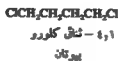
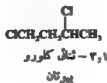
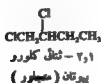


١،١ - ثنائي كلورو بيوتان

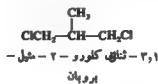
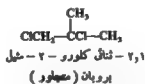
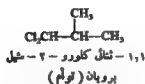


٢،٢ - ثنائي كلورو بيوتان

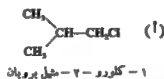
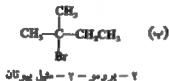
ثم نضع ذرات الكلور بعد ذلك على ذرات كربون مختلفة . وتسمى الأيسومرات التي تقع فيها ذرات الكلور على ذرتي كربون متجاورتين باسم ثنائي كلوريدات متجاورة .



ونحصل من الأيسوبيوتان على



مسألة ٧-٢ أكتب الصيغة الكيميائية واسم IUPAC لكل من (أ) كلوريد أيسوبيوتيل ، (ب) بروميد الأيزيل الثلاثي (أيزيل \equiv باثيل) .



مسألة ٧-٣ قارن ثم فسر الاختلاف في (أ) حزم الإزدواج ، (ب) نقطة الغليان ، (ج) الكثافة (د) الذوبان في الماء لحاليد الألكيل RX ولألكان الأول RH .

١. RX ، له حزم إزدواج كبير ، لأن الرابطة $\text{C}-\text{X}$ قطبية . (ب) RX ، له نقطة غليان مرتفعة ، لأن وزنه الجزيئي أكبر كما أنه أكثر قطبية . (ج) RX ، أكثر كثافة لوجود ذرة هالوجين X ثقيلة ، ويكون ترتيب الكثافة المتناقص كما يلي $\text{RF} < \text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$. (د) RX سهل RH ، لا يذوب في الماء ، ولكن RX أكثر ذوباناً إلى حد ما . وذلك لإمكانية حدوث نوع ما من الرابطة الهيدروجينية .



وهذا التأثير أكبر ما يمكن بالنسبة للمركب RF .

٧-٣ نظري :

١- طيعة الألكانات بالكلور أو البروم (ص ٦٤) .

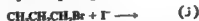
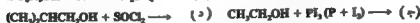
٢- من الكحولات (ROH) مع HX أو PX_3 (Cl ، Br ، $\text{I} = \text{X}$) SOCl_2 .

٣- إضافة HX إلى الألكينات (ص ١٠٦) .

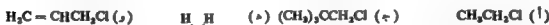
٤- X_2 (Cl ، $\text{Br} = \text{X}$) + الكينات ، يعطي ثنائي الهاليدات المتجاورة (ص ١٠٦) .

٥- $\text{RX} + \text{X}^- \rightarrow \text{RX}^- + \text{X}^-$ (تبادل الهالوجين) .

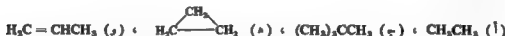
مسألة ٧ - ٤ : أذكر نتائج التفاعلات التالية :



مسألة ٧ - ٥ : أى من الكلوريدات التالية يمكن تحضيره بمصيلة جيدة عن طريق الكلورة الأحادية المصيلة بالضوء للهيدروكربون المقابل ؟

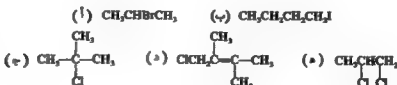


• الحصول على مصيلة جيدة ، يجب أن تكون جميع ذرات الهيدروجين النشطة ، في الهيدروكربون الأصل ، متكافئة ، وهذا صحيح لكل من :

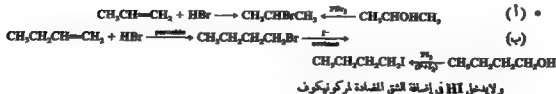


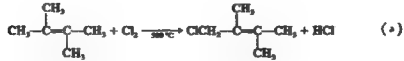
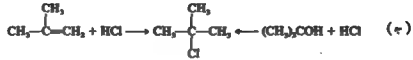
(ذرات الهيدروجين الأولية أكثر نشاطاً من ذرات الهيدروجين الثانوية الخاملة) . والمركبات التي تنتج منها (ب) ، (د) هي $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ، $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ، $(CH_3)_3CH$ على الترتيب ، وكلها يعطى على أكثر من نوع من ذرات الهيدروجين المتكافئة ، وذلك نظراً لخطوط

مسألة ٧ - ٦ : كيف نحضر :



من هيدروكربون أو كحول





٧ - ٢ الخواص الكيميائية

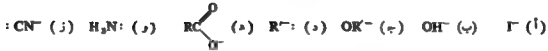
تفاعل هاليدات الألكيل أساساً بالاتساق غير المختصس قرابة النشطة $\text{C}-\text{X}$.

NUCLEOPHILIC DISPLACEMENT الاستبدال النيوكلوفيل

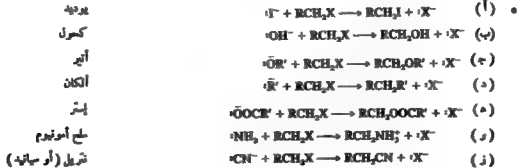


وترتيب الفعالية هو $\text{RF} < \text{RCl} < \text{RBr} < \text{RI}$.

مسألة ٧-٢ أكتب المتفاعلات اللازمة لتفاعل RCH_2X مع



ثم صف المبيعة الوظيفية في كل ناتج.



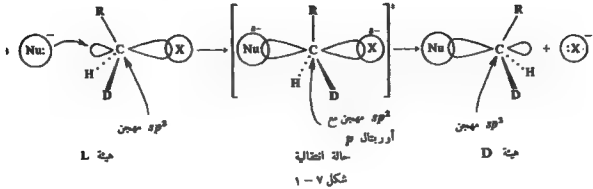
جدول ٧-١ الاستبدال النيوكليوفيل بواسطة ميكانيكيات S_N1 ، S_N2

S_N2	S_N1	
واحدة : $R:X + Nu^- \longrightarrow RNu + :X^-$ or $R:X + Nu \longrightarrow RNu^+X^-$	الثنين : (١) $R:X \xrightarrow{-X^-} R^+ + X^-$ أيون كربونيوم $R^+ + Nu^- \xrightarrow{fast} RNu$ (٢) $R^+ + Nu \longrightarrow RNu^+$	الخطوات
$k[RX] [Nu^-]$ (رتبة ثانية)	$k[RX]$ (رتبة أول)	المعدل
		الحالة الانتقالية لأبداً خطوة
ثنائي الجزيئية	أحادي الجزيئية	الجزيئية
انقلاب (هجوم خلفي)	انقلاب وتحويل راسمي	الكيمياء الفراغية
$CH_3 < ^\circ < ^\circ < ^\circ < CH_3$ الإمالة الفراغية في مجموعة R $RF < RCl < RBr < RI$ مع Nu^- هناك زيادة كبيرة في المعدل في المذيبات القطبية اللابروتية .	$CH_3 < ^\circ < ^\circ < ^\circ < CH_3$ ثبات R^+ $RF < RCl < RBr < RI$ يزداد المعدل في المذيبات القطبية	التوصالية تركيب R المعامل المهدد طبيعة X تأثير المذيب على المعدل
يصعد المعدل على النيوكليوفيلية $I^- > Br^- > Cl^- ; RS^- > RO^-$ ويجمل الاثران نحو قاعدة برونسند الأصعب .	تفاعل R^+ مع المذيبات النيوكليوفيلية بدلاً من تفاعلها مع Nu^- : (التدخل بالمذيب)	تأثير النيوكليوفيل
لا يوجد	حمض لويس مثل Ag^+ ، $AlCl_3$ ، $ZnCl_2$	المحفز
الإزاحة ، خاصة مع RX° في قواعد برونسند القوية	الإزاحة ، المعدل	التفاعل للمنافس

مسألة ٧-٨ (أ) كيف تمثل بالأوربتالات ، تفاعل S_N2 بين Nu^- ، $L-RCHDX$ ، إذا كانت ذرة الكربون ، في الحالة الانتقالية ، التي يحدث عنها الاستبدال تستخدم أوربتال sp^2 مهجين ؟ (ب) كيف يفسر هذا التمثيل كل من (i) الانقلاب ، (ii) ترتيب الطاقة $^\circ < ^\circ < ^\circ < ^\circ$ ؟

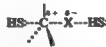
٨ (أ) انظر شكل ٧-١

(ب) (i) يبدأ التفاعل ببداية التداخل بين النيوكليوفيل وبين ذيل أوربتال sp^2 المهجن الذي يملك X . وكل يصبح القليل رأساً ، يجب أن تتغير الهيئة الفراغية ، وبذلك يحدث الانقلاب . (ii) بما أن ذوات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون التي يملك عنها الهجوم ، تستبدل بالمجموعات R ، فإن الحالة الانتقالية تصبح أكثر ازدحاماً وترتفع قيمة الانتالبي الخاصة بها . وتكون قيمة ΔH^\ddagger أعلى في حالة RX° كما يكون المعدل أقل .



مسألة ٧ - ٩ (أ) شرح تهيأة الحالة الانتقالية لاستبدال S_N2 التي تسلي دوراً لجزيئات المذيب النيوكليوفيل البروتي (HS^-) اللازمة لطلب الأيون . (ب) حل ضوء هذا التخليق لشرح (i) أن التفاعل من الرتبة الأولى ، (ii) أن R^+ تفاعل مع المذيب بدلاً من النيوكليوفيلات القوية التي قد توجد ، (iii) حدوث المفرد بواسطة Ag^+ ، (iv) أنه كلما زاد ثبات R^+ قل حدوث الانقلاب ، وزادت فرصة حدوث التحول الرئيسي .

• (أ)



حالة انتقالية S_N2 ملوثة

(ب) (i) بالرغم من ظهور المذيب (HS^-) في الحالة الانتقالية ، فهو لا يظهر في التعبير عن معدل التفاعل . (ii) HS^- سبق ارتباطه جزئياً مع R^+ المبدئي . (iii) Ag^+ له ميل قوى نحو X^- أقوى من ميل جزيء المذيب ، وبموجب هذا في تفكك X^- (iv) جزيء HS^- الذي يلوب R^+ غير الثابت ، أكثر قدرة على تكوين رابطة ، ويؤدي هذا إلى الانقلاب . ومعنا يكون R^+ ثابتاً ، تسلي الحالة الانتقالية وسيطاً يتفاعل مع جزيء آخر من HS^- ، ليسلي كاتيون متناسق الثيوب ،



الذي يتفكك متحولاً إلى ناتج رئيسي :



مسألة ٧ - ١٠ اذكر أوجه الاختلاف بين الحالات الانتقالية في كل من S_N1 ، S_N2 .

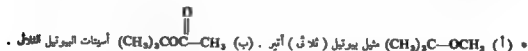
• ١ - في الحالة الانتقالية S_N1 ، توجد فجوة موجبة محسوسة على ذرة الكربون ، وهناك ارتباط ضعيف بين كل من المجموعتين المهاجرتين والمجموعة الباردة ، وذرة الكربون ، ولا توجد فجوة أو توجد فجوة ضعيفة جداً على ذرة الكربون في الحالة الانتقالية S_N2 .

٣- يتحد ΔH° لثمة الانضغاطية S_{N1} ، (وكذلك معدل التفاعل) ، على ثبات R^+ المبدل . وعندما يكون R^+ أكثر ثباتاً ، تكون ΔH° أقل ، ويكون المعدل أكبر . أما ΔH° لثمة الانضغاطية S_{N2} ، فتتحد على المؤثرات الفراغية ، وعندما يكون هناك عدد أكبر من مجموعات R على ذرة الكربون المعرضة للهجوم ، أو عندما يكون Nu^- المهاجم أكبر ، تصبح ΔH° أكبر ، ومعدل التفاعل أقل .

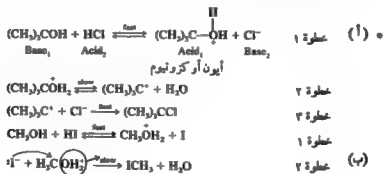
مسألة ٧-١١ كيف يمكن تقدير ثابت الوسيط R^+ في تفاعل S_N2 ، من منحنى الانزياح - التفاعل الخاص به ؟

• يقع الوسيط R^+ في واد بين قمتي حالتين انتقائيتين، وتقع R^+ الأكثر ثباتاً في واد أعمق ولا تختطف إلا قليلاً في مطابقها عن المواد المتفاعلة والناتجة.

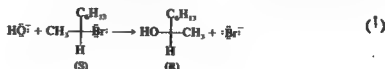
سؤال ٧- ١٢ اذكر نواتج التحلل بالذئب المركب $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ مع كل من CH_3OH (أ) ، CH_3COOH (ب) .



مسألة ١٧-١٨ (أ) أمد صياغة التفاعل $(\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O}$ كعامل S_N1 (ب) أمد صياغة التفاعل $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{H}_2\text{O}$ كعامل S_N2



مسألة ٧-١٤ المركب التى ضوئياً $\text{CH}_3\text{CHBr}-n-\text{C}_6\text{H}_{13}$ —(+)— (S) له دوران $[\alpha]_D^{20} = +36.0^\circ$ وعند معالجة عينة منه حدث بها بعض التحول الراسىسى الجزء، ودورانها التوى $+30.0^\circ$ ، يبيدوكسيه السوديوم الخفيف تكون $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-n-\text{C}_6\text{H}_{13}$ —(—) (R) $[\alpha]_D^{20} = -36.9^\circ$ ، والذى يكون دورانه التوى -30.3° ، متسا يكون نقياً. (ج) اكتب معادلة التفاعل مستخدماً صيغ الإسطال. (ب) احسب النسبة المئوية للتقاء الضوئى المادة المتفاعلة والناتجة. (د) احسب النسبة المئوية للتفاعل الذى يهجوم من الجانب الخلفى والجانب الأمامى. (هـ) استعمل فى محلكم ملاحظات حالات التوازن ٢، ٣، ٤، ٥، ٦، ٧، ٨، ٩، ١٠، ١١، ١٢، ١٣، ١٤، ١٥، ١٦، ١٧، ١٨، ١٩، ٢٠، ٢١، ٢٢، ٢٣، ٢٤، ٢٥، ٢٦، ٢٧، ٢٨، ٢٩، ٣٠، ٣١، ٣٢، ٣٣، ٣٤، ٣٥، ٣٦، ٣٧، ٣٨، ٣٩، ٤٠، ٤١، ٤٢، ٤٣، ٤٤، ٤٥، ٤٦، ٤٧، ٤٨، ٤٩، ٥٠، ٥١، ٥٢، ٥٣، ٥٤، ٥٥، ٥٦، ٥٧، ٥٨، ٥٩، ٦٠، ٦١، ٦٢، ٦٣، ٦٤، ٦٥، ٦٦، ٦٧، ٦٨، ٦٩، ٧٠، ٧١، ٧٢، ٧٣، ٧٤، ٧٥، ٧٦، ٧٧، ٧٨، ٧٩، ٨٠، ٨١، ٨٢، ٨٣، ٨٤، ٨٥، ٨٦، ٨٧، ٨٨، ٨٩، ٩٠، ٩١، ٩٢، ٩٣، ٩٤، ٩٥، ٩٦، ٩٧، ٩٨، ٩٩، ١٠٠، ١٠١، ١٠٢، ١٠٣، ١٠٤، ١٠٥، ١٠٦، ١٠٧، ١٠٨، ١٠٩، ١١٠، ١١١، ١١٢، ١١٣، ١١٤، ١١٥، ١١٦، ١١٧، ١١٨، ١١٩، ١٢٠، ١٢١، ١٢٢، ١٢٣، ١٢٤، ١٢٥، ١٢٦، ١٢٧، ١٢٨، ١٢٩، ١٣٠، ١٣١، ١٣٢، ١٣٣، ١٣٤، ١٣٥، ١٣٦، ١٣٧، ١٣٨، ١٣٩، ١٤٠، ١٤١، ١٤٢، ١٤٣، ١٤٤، ١٤٥، ١٤٦، ١٤٧، ١٤٨، ١٤٩، ١٥٠، ١٥١، ١٥٢، ١٥٣، ١٥٤، ١٥٥، ١٥٦، ١٥٧، ١٥٨، ١٥٩، ١٦٠، ١٦١، ١٦٢، ١٦٣، ١٦٤، ١٦٥، ١٦٦، ١٦٧، ١٦٨، ١٦٩، ١٧٠، ١٧١، ١٧٢، ١٧٣، ١٧٤، ١٧٥، ١٧٦، ١٧٧، ١٧٨، ١٧٩، ١٨٠، ١٨١، ١٨٢، ١٨٣، ١٨٤، ١٨٥، ١٨٦، ١٨٧، ١٨٨، ١٨٩، ١٩٠، ١٩١، ١٩٢، ١٩٣، ١٩٤، ١٩٥، ١٩٦، ١٩٧، ١٩٨، ١٩٩، ٢٠٠، ٢٠١، ٢٠٢، ٢٠٣، ٢٠٤، ٢٠٥، ٢٠٦، ٢٠٧، ٢٠٨، ٢٠٩، ٢١٠، ٢١١، ٢١٢، ٢١٣، ٢١٤، ٢١٥، ٢١٦، ٢١٧، ٢١٨، ٢١٩، ٢٢٠، ٢٢١، ٢٢٢، ٢٢٣، ٢٢٤، ٢٢٥، ٢٢٦، ٢٢٧، ٢٢٨، ٢٢٩، ٢٣٠، ٢٣١، ٢٣٢، ٢٣٣، ٢٣٤، ٢٣٥، ٢٣٦، ٢٣٧، ٢٣٨، ٢٣٩، ٢٤٠، ٢٤١، ٢٤٢، ٢٤٣، ٢٤٤، ٢٤٥، ٢٤٦، ٢٤٧، ٢٤٨، ٢٤٩، ٢٥٠، ٢٥١، ٢٥٢، ٢٥٣، ٢٥٤، ٢٥٥، ٢٥٦، ٢٥٧، ٢٥٨، ٢٥٩، ٢٦٠، ٢٦١، ٢٦٢، ٢٦٣، ٢٦٤، ٢٦٥، ٢٦٦، ٢٦٧، ٢٦٨، ٢٦٩، ٢٧٠، ٢٧١، ٢٧٢، ٢٧٣، ٢٧٤، ٢٧٥، ٢٧٦، ٢٧٧، ٢٧٨، ٢٧٩، ٢٨٠، ٢٨١، ٢٨٢، ٢٨٣، ٢٨٤، ٢٨٥، ٢٨٦، ٢٨٧، ٢٨٨، ٢٨٩، ٢٩٠، ٢٩١، ٢٩٢، ٢٩٣، ٢٩٤، ٢٩٥، ٢٩٦، ٢٩٧، ٢٩٨، ٢٩٩، ٣٠٠، ٣٠١، ٣٠٢، ٣٠٣، ٣٠٤، ٣٠٥، ٣٠٦، ٣٠٧، ٣٠٨، ٣٠٩، ٣١٠، ٣١١، ٣١٢، ٣١٣، ٣١٤، ٣١٥، ٣١٦، ٣١٧، ٣١٨، ٣١٩، ٣٢٠، ٣٢١، ٣٢٢، ٣٢٣، ٣٢٤، ٣٢٥، ٣٢٦، ٣٢٧، ٣٢٨، ٣٢٩، ٣٣٠، ٣٣١، ٣٣٢، ٣٣٣، ٣٣٤، ٣٣٥، ٣٣٦، ٣٣٧، ٣٣٨، ٣٣٩، ٣٤٠، ٣٤١، ٣٤٢، ٣٤٣، ٣٤٤، ٣٤٥، ٣٤٦، ٣٤٧، ٣٤٨، ٣٤٩، ٣٥٠، ٣٥١، ٣٥٢، ٣٥٣، ٣٥٤، ٣٥٥، ٣٥٦، ٣٥٧، ٣٥٨، ٣٥٩، ٣٦٠، ٣٦١، ٣٦٢، ٣٦٣، ٣٦٤، ٣٦٥، ٣٦٦، ٣٦٧، ٣٦٨، ٣٦٩، ٣٧٠، ٣٧١، ٣٧٢، ٣٧٣، ٣٧٤، ٣٧٥، ٣٧٦، ٣٧٧، ٣٧٨، ٣٧٩، ٣٨٠، ٣٨١، ٣٨٢، ٣٨٣، ٣٨٤، ٣٨٥، ٣٨٦، ٣٨٧، ٣٨٨، ٣٨٩، ٣٩٠، ٣٩١، ٣٩٢، ٣٩٣، ٣٩٤، ٣٩٥، ٣٩٦، ٣٩٧، ٣٩٨، ٣٩٩، ٤٠٠، ٤٠١، ٤٠٢، ٤٠٣، ٤٠٤، ٤٠٥، ٤٠٦، ٤٠٧، ٤٠٨، ٤٠٩، ٤١٠، ٤١١، ٤١٢، ٤١٣، ٤١٤، ٤١٥، ٤١٦، ٤١٧، ٤١٨، ٤١٩، ٤٢٠، ٤٢١، ٤٢٢، ٤٢٣، ٤٢٤، ٤٢٥، ٤٢٦، ٤٢٧، ٤٢٨، ٤٢٩، ٤٣٠، ٤٣١، ٤٣٢، ٤٣٣، ٤٣٤، ٤٣٥، ٤٣٦، ٤٣٧، ٤٣٨، ٤٣٩، ٤٤٠، ٤٤١، ٤٤٢، ٤٤٣، ٤٤٤، ٤٤٥، ٤٤٦، ٤٤٧، ٤٤٨، ٤٤٩، ٤٥٠، ٤٥١، ٤٥٢، ٤٥٣، ٤٥٤، ٤٥٥، ٤٥٦، ٤٥٧، ٤٥٨، ٤٥٩، ٤٦٠، ٤٦١، ٤٦٢، ٤٦٣، ٤٦٤، ٤٦٥، ٤٦٦، ٤٦٧، ٤٦٨، ٤٦٩، ٤٧٠، ٤٧١، ٤٧٢، ٤٧٣، ٤٧٤، ٤٧٥، ٤٧٦، ٤٧٧، ٤٧٨، ٤٧٩، ٤٨٠، ٤٨١، ٤٨٢، ٤٨٣، ٤٨٤، ٤٨٥، ٤٨٦، ٤٨٧، ٤٨٨، ٤٨٩، ٤٩٠، ٤٩١، ٤٩٢، ٤٩٣، ٤٩٤، ٤٩٥، ٤٩٦، ٤٩٧، ٤٩٨، ٤٩٩، ٥٠٠، ٥٠١،



(ب) يتم حساب نسبة الأنتاكتومر النشط ضوئياً (النقاء الضوئي) بقسمة الدوران النوعي المشاهد على دوران الأنتاكتومر القوي ، ثم يضرب الكسر في ١٠٠ . والنقاء الضوئي كما يلي :

$$\text{البروميد} = \frac{+20}{+26} = (100) \times \frac{\% 83}{\% 97} = 85.8\%$$

(ج) يتم حساب نسبة الانقلاب بقسمة النسبة المئوية للتحول النشط ضوئياً في الحية المقابلة على النسبة المئوية للبروميد المتفاعل . وتساوي النسبة المئوية للتحول الراسمي الفرق بين هذه النسبة المئوية ، و ١٠٠٪ .

$$\text{النسبة المئوية للانقلاب} = \frac{\% 85.8}{\% 83} = 103\%$$

$$\text{النسبة المئوية للتحول الراسمي} = 100\% - 103\% = -3\%$$

(د) يشتمل الانقلاب على هجوم من الجانب الخلفي فقط ، على حين ينتج التحول الراسمي من هجوعين متساويين من كل من الجانب الخلفي والأمامي . وتساوي النسبة المئوية للهجوم الخلفي ، مجموع الانقلاب ونصف التحول الراسمي ، بينما تساوي النسبة المئوية للهجوم الأمامي النصف الباقي من نسبة التحول الراسمي .

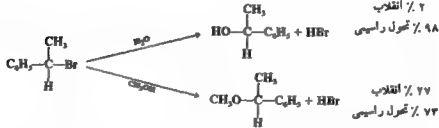
$$\text{النسبة المئوية لتفاعل الجانب الخلفي} = 3\% + 50\% = 53\%$$

$$\text{النسبة المئوية لتفاعل الجانب الأمامي} = 50\% - 3\% = 47\%$$

(هـ) وتدل النسبة المئوية الكبيرة للانقلاب ، على حدوث تفاعل S_N2 أساساً ، على حين تدل النسبة المئوية الأصغر للتحول الراسمي ، على اتجاه التفاعل قليلاً نحو S_N1 . وتعتبر هذه الازدواجية في ميكانيكية التفاعل مميزة هاليدات الكيل ٢° .

(و) يزداد معدل S_N2 برفع تركيز النيوكليوفيل - وهو في هذه الحالة OH^- .

مسألة ٧-١٥ كيف تفسر النتائج التجريبية التالية :



• يعتبر الماء أكثر تلبية من CH_3OH ، وأكثر مه نيوكليوفيلية . وهو يتفاعل بصورة أفضل ليحلل HS^- .
(انظر مسألة ٧-٩) مما يؤدي إلى التحول الراسمي .

مسألة ٧-١٦ لا يتفاعل ROH مع NaBr ، ولكن إضافة حمض الكبريتيك تحل محل RBr . كيف تمل ذلك .

• Br^- حبارة من قاعدة برونست ضعيفة جداً ، وبذلك لا يستطيع أن يحل محل القاعدة القوية OH^- . وفي وجود الحمض ، يتكون أولاً ROH_2^+ ، ويتخذ محل Br^- على H_2O ، وهي قاعدة ضعيفة جداً وتحتل مجموعة تاركة جيدة .

مسألة ٧-١٧ : تفاعل التبادر مع RCH_2X لتصل ملح أمونيوم $RCH_2NH_3^+X^-$. بين الحالة الانتقالية مع بيان الشحنات الجزئية .



• تكتسب ذرة النتروجين شحنة جزئية موجبة +δ عند بدء تكوينها الرابطة .

مسألة ٧-١٨ : اشرح السبب في عدم مشاركة كلوريد التيونيل $(CH_3)_2CCH_2Cl$ ، وهو كلوريد الكيل $^{\circ}$ ، في تفاعلات S_N2 الخفية .

• تتسبب مجموعة $C(CH_3)_2$ في إعاقة هجوم النيوكليوفيل من الجانب الخلفي .

مسألة ٧-١٩ : على ضوء نظرية الحالة الانتقالية ، اشرح تأثيرات المذيب التالية : (١) يزداد معدل التصلب بالمذيب طاليد الكيل RX $^{\circ}$ ، بزيادة قطبية المذيب النيوكليوفيل البروتوني $(:SH)$ ، مثل :



(ب) يقل معدل التفاعل S_N2 ، $Nu^- + RX \rightarrow RNu + X^-$ ، قليلا بزيادة قطبية المذيب البروتوني .

(ج) يزداد معدل التفاعل S_N2 ، $Nu + RX \rightarrow RNu^+ + X^-$ ، بزيادة قطبية المذيب .

(د) يزداد معدل التفاعل في (ب) كثيراً عند استخدام مذيب قطبي لا بروتوني .

• تقوم المذيبات القطبية بتقليل الاتاقبي المواد المتفاعلة المشحونة وكذلك الحالات الانتقالية المشحونة ، وتنتجها . وكلما زاد انتشار الشحنة على الصنف ، قل تأثير المذيب القطبي في هذا التثبيت - انظر جدول ٧-٢ .

جدول ٧-٢

الحالة الأساسية (GS)	الحالة الانتقالية (TS)	الشحنة النسبية	أثر التغير في المذيب	ΔH^\ddagger	المعدل
(١) $RX + HS^-$	$HS^- \cdots R \cdots X^- \cdots HS^-$	لا شيء في GS شحنة في TS	H أقل (TS)	ثقل	يزيد
(ب) $RX + Nu^-$	$Nu^- \cdots R \cdots X^-$	كاملة في GS مشتقة في TS	H أقل (GS) $> H$ (TS)	تريد	يقل
(ج) $RX + Nu$	$Nu \cdots R \cdots X^-$	لا شيء في GS شحنة في TS	H أقل (TS)	ثقل	يزيد
(د) مثل (ب)			ارتفاع H (GS) $> H$ (TS)	ثقل	يزيد

• المذيبات اللابروتية لاقطوب الأيونات .

مسألة ٧ - ١٠ : قارن نيوكليوفيلية (سجل فاعلية S_N2) لكل من :



- (أ) عندما يكون الموقع النيوكليوفيل هو نفس الفترة (هنا ذرة أكسجين) ، فإن النيوكليوفيلية تتوازى مع القاعدية . وحل هذا الأساس يكون الترتيب : $\text{CH}_3\text{O}^- > \text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{H}_2\text{O}$
- (ب) عندما تختلف الذرات المهاجمة ، ولكتبها تقع في نفس المائلة (المجموعة) من الجدول الدوري ، تكون الفترة الأكثر فاعلية هي الفترة ذات الوزن الذري الأكبر . وحل هذا الأساس يكون $\text{PH}_3 > \text{NH}_3$ ، وهذا الترتيب مضاد لترتيب القاعدية .

مسألة ٧ - ١١ : يحلل المركب $\text{H}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ بالنيوب أسرع من $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. حل ذلك

• يتم التحلل بالنيوب بميكانيكية S_N1 . وتتشكل معدلات التحلل النسبية للمواد المتفاعلة المختلفة في تفاعلات S_N1 ، على ثبات أيونات الكربوتروم الوسيطة . لذلك يصبح $\text{H}_3\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ أكثر نشاطاً لأن

$$(\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2)^+$$

يكون أكثر ثباتاً من $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. (انظر مسألة ٦ - ٢٩ لبيان التفرع المائل لثبات شق الأيل) .

مسألة ٧ - ٢٢ : حل ضوء كل من : (أ) التأثير الإزاسي ، (ب) السوائل الفراغية ، حل النقص في ثبات R^+ :



- (أ) بالمقارنة بالميدروجين ، تعتبر المجموعة R ذات إزاحة طاردة للإلكترونات . ويؤدي استبدال الهيدروجين على ذرة الكربون الموجبة بمجموعات مثل CH_3 ، إلى انتشار الشحنة الموجبة مما يساعد على تثبيت R^+ .
- (ب) يساهم التسارع الفراغي كذلك في هذا الترتيب المذكور لثبات R^+ . ويوجد نوع ما من التوتر الفراغي بين مجموعات الخيل الثلاث في $\text{Me}_3\text{C}-\text{Br}$ ، التي تفصلها زوايا 109° (sp^3) ، ويقل هذا التوتر إذا تم فصلها بعضها عن بعض بزوايا 120° في الكاتيون R^+ ، وفيه تستخدم ذرة الكربون أوروبتالات sp^2 المهجنة .

مسألة ٧ - ٢٣ : قيايل المعدلات النسبية المشاهدة لتكوين الكحولات من هاليدات الألكيل في ٨٠٪ ماء ، و ٢٠٪ إيثانول عند 25°C . كيف تطل النتيجة الصغرى للمركب $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$.

المعدل النسبي	CH_3Br	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$
	٢١٤٠	١٧١	٤٩٩	١٠١٠

- تضايل الهاليدات الثلاثة الأول أساساً بميكانيكية S_N2 . وتقل النسبالية بزيادة استبدال الهيدروجين بمجموعات الخيل على ذرة الكربون المعرضة للهجوم ، وذلك نتيجة لزيادة الإعاقة الفراغية . ويؤدي التأثير نحو ميكانيكية S_N1 إلى ارتفاع كبير في نشاط $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$.

مسألة ٧ - ٢٤ : فسر ما لوحظ من أن RCl يحلل مائياً ببطء إلى ROH ولكن سرعة التحلل تزداد إذا أضيفت كميات صغيرة من KI كمحفز إلى خليط التحلل .

- $$\text{RCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{slow}} \text{RCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$$
- $$\text{RCH}_2\text{Cl} \xrightarrow{+\text{I}^- \text{ (fast)}} \text{RCH}_2\text{I} \xrightarrow{+\text{H}_2\text{O} \text{ (fast)}} \text{RCH}_2\text{OH} + \text{I}^-$$

• أفضل المبيدات المتراكمة هي أنصاف الفواحد $C_6H_5SO_3^-$ ، وألها ثانياً $C_6H_5O^-$ ، وهو أقومها كقاعدة .

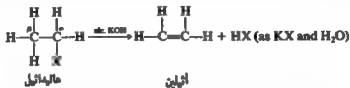
• أهون التربة



به موقعين نيوكليوفيليين عظيمين هما ذرة التتروجن **N** وأى من ذرات الأكسجين **O** . ويكون **RNO** بالتفاعل مع زوج الإلكترونات غير المرتبط في ذرة التتروجن ، يبنيا يكون **RONO** بالتفاعل مع ذرة الأكسجين . وتسمى الأيونات التي يوجد بها موقعان نيوكليوفيليان باسم التفاعل للزوج 'ambident' .

تفاعلات الإرجاع

تتضمن تفاعلات الإزاحة (نزع الحفص المائلوجيني)، نزع ذرة الهالوجين وذرة هيدروجين من ذرات كربون متجاورتين، لتكوين رابطة ثنائية بين هاتين الذرتين. ويسمى هذا في بعض الأحيان، إزاحة - بيتا، والكاشف المستخدم عادة لنزع HX هو القاعدة القوية KOH في الكحول (قارن قسم ٦-٢).


$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{alc. KOH}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{Propene پروپین}$$
$$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{alc. KOH}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$$
 سس وثرانی ۲ - پورین

وتمتصت تقاضيات الإزالة مع تقاضيات الاستبدال (انظر جدول ٧-٤ ، ص ١٣٦ ، جدول ٧-٤)

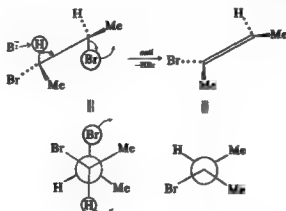
جدول ٧-٢ : تفاعلات الإزلة بميكانيكية E1 ، E2

E 2	E 1	
<p>واحدة:</p> $B^- + H-C-C-L \rightarrow B-H + C=C + L^-$	<p>اثنان: (1)</p> $H-C-C-L \xrightarrow{-L^-} H-C-C^+ + L^-$ <p>وسيط:</p> $H-C-C^+ \xrightarrow{-H^+} C=C$	الخطوات
		الحالات الانتقالية
نفس E 2	نفس E 1	
<p>من الرتبة الثانية</p> <p>المعدل: $k [RL] [B^-] =$ ثنائية الجزيء</p>	<p>من الرتبة الأولى</p> <p>المعدل: $k [RL] =$ التآين يحدد المعدل أحادية الجزيء</p>	الكيناتيكية
إزلة متبادلة (جانبية إذا امتعت للمصادمة)	ليست لها نوعية فراغية	الكيمياء الفراغية
$RX <^{\circ} 1 <^{\circ} 2 <^{\circ} 3$ ثبات الألكينات (قاعدة مايزرف)	$RX <^{\circ} 1 <^{\circ} 2 <^{\circ} 3$ ثبات R^+	الفضائية الترتيب العوامل
لا يوجد	ثابتة	التصادمات
ملحوظ	لا يوجد	أثر نظير الديوتيريوم
S_N2	S_N1	التفاعل المتنافس
تساعد على حدوث E2	تساعد على حدوث E1	
$^{\circ} 1 <^{\circ} 2 <^{\circ} 3$	$^{\circ} 1 <^{\circ} 2 <^{\circ} 3$	مجسومة الألكيل
زيادة الحمضية	لا أثر له	لقد الميديوجين
قوية حالي	ضعيفة منخفض	القوة التركيز
قاعدة ضعيفة $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$	قاعدة ضعيفة $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$	المجموعة التاركة

جدول ٤-٧ E ٤-٥

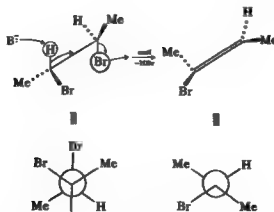
ترتيب مجموعة الألكيل	تساعد على حدوث E2	تساعد على حدوث S _N 2
الكاف	$1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$	$3^\circ < 2^\circ < 1^\circ$
درجة الحساسة	مرتفعة	منخفضة
مذيب ضعيف القطبية	نعم	لا
ترتيب R	تساعد على حدوث E2	تساعد على حدوث S _N 1
القوة	$1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$	$3^\circ < 2^\circ < 1^\circ$
القوة التركيب	قوة	ضعيفة جداً
	معال	منخفض

مسألة ٧-٧٧ يترض أن الإزالة المصاحبة هي المفضلة ، وضع النوعية الفراغية لتفاعل إزالة هاليد الهيدروجين E2 ، وذلك عن طريق التنبؤ بالنواتج المتكونة من (أ) ميزو ، (ب) أي من أنانتيومرات ٢,٣-ثنائي بروميوتان . استخدم إسقاط الوتد - المركاب 'wedge - sawhorse' وإسقاط نيومان .



(أ) •

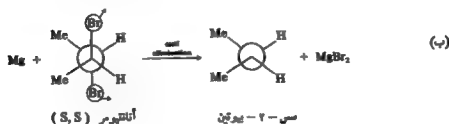
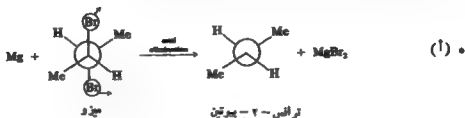
سأ أو (E) - ٢ - برومو - ٢ - بوتين



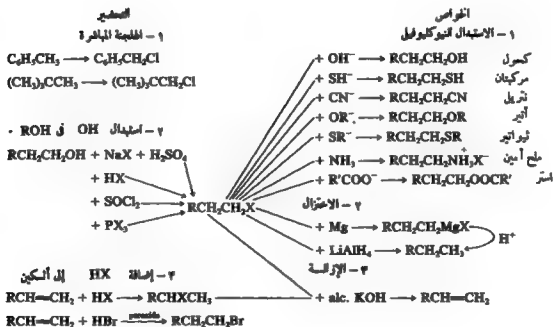
(ب)

نواص أو (Z) - ٢ - برومو - ٢ - بوتين أنانتيومر (R, R)

مسألة ٧-٢٨ إزالة هاليد الهلوجين من ثنائي الهاليدات المتجاورة بواسطة الفلزات النشطة (Mg أو Zn) عبارة عن إزالة متبادلة تبعاً بالتواتج من (أ) ميزو ، (ب) أي من أثنيتيومات ٢,٣ - برومويوتان .



٧ - ٤ موجز كيمياء هاليدات الألكيل



مسائل إضافية

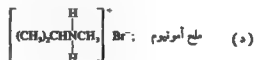
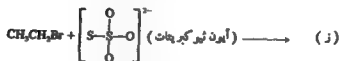
مسألة ٧-٢٩ فر المشاهدات التالية : (أ) تكون تفاعلات E1 ، $\text{S}_{\text{N}}1$ ، E2 مع نفس المعدل في مذيب قطبي مثل الماء .
 (ب) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{OH}^- \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{I}^-$ ولكن $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COH} + \text{HI}$
 (ج) المركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ يتفاعل مع القواعد القوية أسرع من $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{I}$ المركب DI .

٥. (أ) الخطوة المحددة المعدل هي نفسها في كل من تفاعلات S_N1 ، $E1$:



وبهذا تتساوى المعدلات . (ب) عند غياب القاعدة القوية ، وفي وجود الذهب التيركلوروفيل ، يحصل المركب RX بالذهب في تفاعل S_N1 . وعند وجود القاعدة القوية (OH^-) يدخل RX أساساً في تفاعل إزالة $E2$. (ج) هذا التفاعل تفاعل إزالة $E2$ ، وتتكسر الرابطة $C-H$ (أو $C-D$) في الخطوة المحددة المعدل ، ويحدث كسر الرابطة $C-H$ بمعدل أكبر من كسر الرابطة الأخرى $C-D$. وتسمى النسبة بين ثوابت المعدل k_H/k_D بتأثير النظير "isotope effect" .

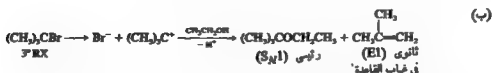
مسألة ٧ - ١٠ : اذكر الناتج الضوئي في تفاعلات الاستبدال التالية . المذيب موضح فوق الجسم



مسألة ٧ - ٢١ : اذكر نواتج التفاعلات التالية ، ثم وضع ما إذا كانت الميكانيكية S_N1 أو S_N2 أو $E1$ أو $E2$.



• (١) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$: تتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ ، ويعزل H^- من AlH_4^- على Br^- .



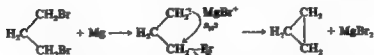
حالات التفاعل عامة تماماً تجاه تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}2$



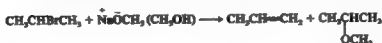
هذا نوع من إزالة E2 عن طريق يوديد الكيل مفهومي



(هـ) يشبه هذا التفاعل مثيله في (د) . وهو تتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ داخل .

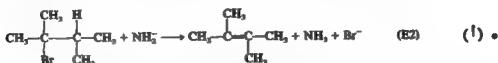


(و) يدخل RBr في كلا التفاعلين E2 ، $\text{S}_{\text{N}}2$ ، ليكون بروميدين وأيسوبروبيل ثيل أثير .



مسألة ٧-٧٧ ارم الصيغ التركيبية لنواتج الخطوة العامة في التفاعلات التالية ، ثم وضع طريقة تمييزها .

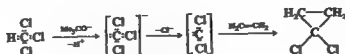
(١) ٢،٣ - ثنائي ميثيل - ٢ - بروموبوتان + NaNH_2 في الديكان (حرارة) .



(ب) CH_3ONO_2 + تليل من CH_3ONO : تتفاعل $\text{S}_{\text{N}}2$ (أيون NO_3^- تعامل مزدوج)

(ج) تنزع القاعدة القوية H^+ ويغند الكرباتيون OCl_2^- : أيون كلور Cl^- ليحل ثنائي كلورو كربين نشيط بصف

إلى $\text{C}=\text{C}$.



١٢-١٣

مسألة ٧ - ٧٣: فسر تحول المركب ثنائي الحلقة التالي تجاه تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية :



• على الرغم من أن هذا المركب RCl° ، فهو لا يدخل في تفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ ، لأن ذرة الكربون المشبعة لرأس المعبر والمرتبطة بالكlor ، جزء من تركيب جلد . وبذلك لا يصلح أن تكون أيون R^+ سحر . ولا يسمح التركيب ثنائي الحلقة بحوث هجوم نيوكليوفيل من الجانب الخلفي على ذرة الكربون ، وبذلك يستبعد حدوث ميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$.

مسألة ٧ - ٧٤: هل تقوم الليرة أو المجموعة الجالورة في كل من الأيونات R^+ التالية ، بتثبيت الشحنة الموجبة أو عدم تثبيتها ؟ فسر ذلك .



• (أ) الكاتيون غير مثبت . تسبب ذرات الكلور الساحبة للألكترونات القوية ، في ظهور شحنة موجبة جزئية S^+ على الليرة الجالورة لذرة الكربون الموجبة C^+ .



(تغير الأسهم إلى اتجاه سحب الكتلة الإلكترونية)

(ب) الكاتيون مثبت . لكل ذرة فلور زوج من الإلكترونات غير المرتبطة في أوربتال p ويمكن إزاحته إلى C^+ عن طريق تفاعل أوربتال p - p .



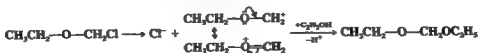
(ج) الكاتيون مثبت . يصلح زوج الإلكترونات غير المرتبطة الموجودة على ذرة النيتروجين أن يساهم في تثبيت ذرة الكربون الموجبة C^+ .



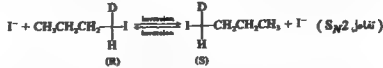
(د) غير مثبت . ذرة النيتروجين الجالورة عليها شحنة موجبة .

مسألة ٧ - ٧٥: كتابة عامية ، يكون RX° هو الأقل نشاطاً في تفاعلات التسلل بالمذيب $\text{S}_{\text{N}}1$ كيف تفسر النشاط الكبير للمحول في استبدالات $\text{S}_{\text{N}}1$ بالنسبة للمركب $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ في الأيثانول .

• يهزى تفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ السريع إلى ثبات أيون C^+ الجالور للأكسجين $-\text{O}-$. ويمكن لأوربتال p الخصال على C^+ أن يتداخل مع أوربتال p في ذرة الأكسجين ، مما يساعد على عدم تحديد مكان الشحنة الموجبة . ويتفاعل الأيون عند ذلك مع الكحول النيوكليوفيل ليحلل أنيراً .



- مسألة ٧-٣٩ كيف تظل المشاهدات عند تسخين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ ID (S) في محلول الأيونات مع NaI :
 (أ) حدوث تحول رئيسي للأنتايتومر . (ب) إذا وجد اليود المشع $^{125}\text{I}^-$ بوفرة ، يصبح معدل التحول الرئيسي ضعف المعدل الذي يدخل به اليود المشع في المركب .
 • (أ) بما أن الأنتايتومرات ذات طاقات متساوية ، فإن التفاعل يسرى في كلا الاتجاهين حتى يتكون خليط أيزان رئيسي .



- (ب) كل أيون مشع من اليود $^{125}\text{I}^-$ يدخل في المركب يعطي جزيئاً واحداً من الأنتايتومر . ويعطي كل جزيء من الجزيئات غير المتفاعلة ، مع جزيء من الأنتايتومر الناتج عن دخول $^{125}\text{I}^-$ خليطاً رئيسياً . وبما أن التحول الرئيسي يشمل جزيئين مقابل دخول أيون واحد من $^{125}\text{I}^-$ ، فإن معدل التحول الرئيسي يصبح ضعف معدل تفاعل $^{125}\text{I}^-$.
- مسألة ٧-٣٧ وضع أثر حامل على معدل تفاعلات S_N1 ، S_N2 : (أ) مضاعفة تركيز المادة المتفاعلة (RL) أو Nu^- . (ب) استخدام خليط من الأيثانول والماء ، أو الأيونات فقط كليب (ج) زيادة عدد مجموعات R على ذرة الكربون المتصلة بالمجموعة التاركة L (د) استخدام Nu^- قوى .
- (أ) مضاعفة أي من [RL] أو $[\text{Nu}^-]$ يضاعف معدل تفاعل S_N2 . بالنسبة لتفاعل S_N1 ، فإن المعدل لا يضاعف إلا بمضاعفة [RL] فقط ، ولا يتأثر بأي تغير في $[\text{Nu}^-]$.
- (ب) خليط الأيثانول مع الماء ثابت عزل كهربائي كبير ، ولذلك فهو يزيد من معدل تفاعلات S_N1 ولا يكون لهذا عادة أثر كبير على تفاعلات S_N2 . وللايثانول ثابت عزل كهربائي منخفض ، وهو مذيب لا يروق ويساعد على حدوث تفاعلات S_N2 .
- (ج) زيادة عدد مجموعات R على موقع التفاعل تزيد من سرعة تفاعل S_N1 من طريق إزاحة الإلكترونات وزيادة ثبات R^+ . ويكون التأثير عكس ذلك بالنسبة لتفاعلات S_N2 لأن مجموعات R المتصلة تقيت تكوين الحالة الانتقالية فراغياً ، وتوفر من قيمة ΔH^\ddagger .
- (د) النيوكليوفيلات القوية تساعد على حدوث تفاعلات S_N2 ، ولا تؤثر على تفاعلات S_N1 .

مسألة ٨-٣٨ رتب بروميدات الكيل التالية تبعاً لانخفاض نشاطها في التفاعلات المبدئية :



- (أ) تفاعلات S_N1 ، (ب) تفاعلات S_N2 ، (ج) فعاليتها بالنسبة لثرات القنفة الكحولية .
- (أ) اكتشاف تجاه ميكانيكية S_N1 هو $^\circ \text{I} < \text{II} < \text{III}$ ، (ب) الترتيب العكسي لفعاليتها تجاه تفاعلات S_N2 يعطى $^\circ \text{I} < \text{II} < \text{III}$ ، (ج) يساعد أيون القنفة Ag^+ على حفز تفاعلات S_N1 ، والنتيجة هي $^\circ \text{I} < \text{II} < \text{III}$.
- مسألة ٧-٣٩ اذكر تركيب كل الألكينات الناتجة ، وضع خطاً تحت الناتج الرئيسي المتوقع من تفاعلات الإزالة E2 لكل من :
- (أ) ١ - كلوروبنتان ، (ب) ٢ - كلوروبنتان



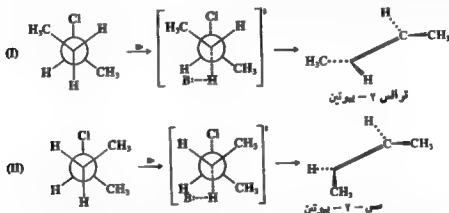
حالة الألكول المستخدم ^١ ، وبذلك يتكون الكين واحد



حالة الألكول ^٢ ، وهو محاط بمجموعتي R ، وبذلك يتكون الكينين . ويكون الناتج الرئيسي من الألكين الأكثر استبدالاً لزيادة ثباته .

مسألة ٧-٤٥ : كيف يمكن استخدام تحليل الألكال الفراغية في تفسير تكون نسبة ١ : ١ من قرائس ٢-٢ - بيوتين إلى أيسومر السس ، عند نزع كلوريد الهيدروجين من ٢-٢ - كلوروبيوتين ؟

هناك شكلان فراغيان بالنسبة لكل أنانتومر ، ينتج من نزع كلوروجين والكلور من أوضاع مضادة لبعضها



والشكل الفراغي I أقل ازدحاماً ، وبالتالي حالة الانتقال أقل من انتالي الشكل الفراغي II ، وتكون ΔH^\ddagger أقل ، ومعدل التفاعل أكبر ، وهذا يفسر تكون كمية أكبر من أيسومر القرائس ، التي ينتج عن الشكل I ، وتكون كمية أصغر من أيسومر السس من الشكل الفراغي II .

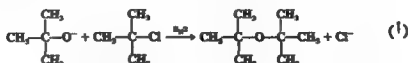
مسألة ٧-٤٦ : يستخدم بيوتوكسيد البوتاسيوم الثلاثي K^+OCMe_3 كعامل في تفاعلات E_2 .

(أ) كيف يمكن مقارنة فاعليته مع فاعلية أميل أمين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ؟ (ب) قارن فاعليته في كل من المالحين ، كحول البيوتيل الثلاثي ، وثلاثي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) .

(أ) K^+OCMe_3 أكثر فاعلية لأنه أكثر قاعدية . ونظراً لحجمه الكبير فإن تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}2$ تصبح مستبعدة .

(ب) فاعليته أكبر في المذيب اللايوني DMSO ، لأن أيونه القاعدية لا يمتص فيه . ويقال كحول البيوتيل الثلاثي Me_3COH من فاعلية Me_3COO^- لتكوين رابطة هيدروجينية .

مسألة ٧-٤٧ : وضع السبب في أن التفاعلات التالية قد تستخدم ، وقد لا تستخدم كمفاعلات نظيفية .



• (أ) $RX^{\cdot+}$ لا يدخل في تفاعلات الاستبدال S_N2 ، وتكون القواعد القوية ، بدلا من ذلك إلى تفاعل إزالة $E2$ مكونة $CH_2 = C(CH_3)_2$.

(ب) الماء ضعيف التفاعلية إلى حد كبير ، ولا يتسبب في إزالة $E2$. ولا يحدث تفاعل $E1$ لأن ΔH° لمادة الانتضالية المؤدية إلى تكوين الأيون المبدئ R_2CH^+ تكون كبيرة جداً والمعدل بالغ الانخفاض .

مسألة ٧-٤ : اشرح تكون مايل :

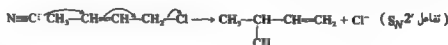


من تفاعل CN^- مع ١ - كلورو-٢ - بيوتين ، $CH_3CH=CHCH_2Cl$.

• يتكون ١ - سيانو-٢ - بيوتين نتيجة لتفاعل S_N2 عند ذرة الكربون الطرفية .



ويمكن أن يحدث الهجوم بواسطة CN^- عند ذرة الكربون الثالثة C^3 حيث تسلك الإلكترونات π لرابطة الثنائية كنيوكلوييل ، وتحدث إزالة لأيون الكلور Cl^- في تفاعل أيل .



مسألة ٧-٤ : احسب معدل التفاعل بين C_2H_5I و CN^- عندما يتفاعلان بميكانيكية S_N2 في محلول يكون فيه تركيز كل منهما 0.1 mol dm^{-3} (٠.١ مولار) ، إذا علمت أن معدل التفاعل عند تركيز 0.01 mol dm^{-3} (٠.٠١ مولار) هو $0.044 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

• تتناسب المعدلات مع حاصل التراكيزات :

$$\frac{(0.1 \text{ mol dm}^{-3}) (0.1 \text{ mol dm}^{-3})}{(0.01 \text{ mol dm}^{-3}) (0.01 \text{ mol dm}^{-3})} = \frac{\text{المعدل}}{0.044 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}$$

$$\text{إذن المعدل} = 0.44 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

مسألة ٧-٤ : اذكر التفاعلات التي تحدث في الاعتبار التي يمكن إجرائها بسرعة في أنوية اختبار التمييز بين المركبات التالية :



• يمكن تمييز المكسان بسهولة عن بقية المركبات الثلاثة الأخرى ، لأنه يعطي اختباراً سالباً لأيون الكلور ، بعد إجراء الصبر مع فلز الصوديوم ، ومماثلته بترات القفزة المنخفضة . ويتم تمييز المركبات الثلاثة الباقية بعضها البعض ، بتفاعلها مع محلول نترات الفضة الكحول . المركب $CH_3CH=CHCl$ عبارة عن كلوريد فائيل ، ولا يتفاعل حتى بالتسخين ، أما $H_2C=CHCH_2Cl$ ، فهو أكثرها فاعلية (أليل) ، ويسبب كلوريد الفضة على الفور ، على حين يعطي $CH_3CH_2CH_2Cl$ راسباً من كلوريد الفضة بعد التسخين مع الكاثف .

مسألة ٢ - ١٩ حل التفاعلات التالية هي أساساً تفاعلات استبدال أو تفاعلات إزالة .



(أ) استبدال S_N2 . I^- نيوكليوفيل جيد وقاعدة ضعيفة

(ب) إزالة $E2$. هاليد $CH_3CH_2CH_2Cl$ وقاعدة قوية لوجاً ما .

(ج) استبدال S_N2 أساساً .

(د) إزالة $E2$ أساساً . ويساعد المذيب الأقل قطبية من المذيب المستخدم في (ج) حل حدوث تفاعل $E2$

(هـ) استبدال S_N1 . المذيب ليس قاعدياً بما فيه الكفاية كي ينزع بروتون معدداً للإزالة .

الفصل الثامن

الإلكينات والدايينات

Alkyne and Diene

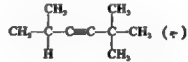
٨ - ١ الإلكينات

التسمية والتركيب :

الإلكينات أو الأسيديينات (C_nH_{2n-2}) بها رابطة ثلاثية $C \equiv C -$ ، وهي أيسومرية مع الألكادايينات التي تحتوي على رابطتين ثنائيتين . وطبقاً لتسمية IUPAC يرمز الرابطة الثلاثية بالقطع « واين » $-yne$.

والأسيديين C_nH_{2n-2} ، عبارة عن جزيء على تستخدم فيه ذرتا الكربون أوريتال هو المهين لتكوين رابطتي سيجما بزاوية 180° ، كل حين تكون أوريتالات π غير المهجة رابطتي π .

مسألة ٨ - ١ اذكر أسماء IUPAC لمركبات التالية :



(د) ١ - بنتاين - ٤ - واين

(أ) ٢ - يوتايين

$C \equiv C$ أو الأولى على $C \equiv C$ وتطلى الرقم الأقل

(هـ) ٤ - كلورو - ١ - يوتايين

(ب) ٢ - بنتاين

(و) ٥ - هيبين - ٢، ١ - داي واين .

(ج) ٢، ٢، ٥ - ثلاثي مثيل - ٣ - هكسايين .

مسألة ٨ - ٢ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء IUPAC لكل الإلكينات ذات الصيغة الجزيئية

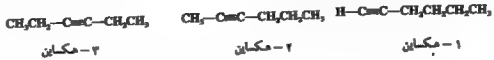
(أ) C_5H_8 ، (ب) C_6H_{10} .

• (أ) ضع رابطة ثلاثية كلما أمكن ، في ٥ - بنتان ، وأيسوبنتان ، وتيريبنتان ، وسطلي وضع رابطة ثلاثية في سلسلة ٥ - بنتان ، $CH_3 - C \equiv C - CH_2CH_2CH_3$ (١ - بنتاين) ، $CH_3 - C \equiv C - CH_2CH_2CH_3$ (٢ - بنتاين) ، بينما يطلى أيسوبنتان مركباً واحداً ، هو ٣ - مثيل - ١ - يوتايين .

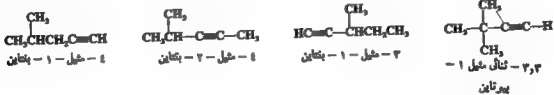


وذلك لأنه لا يمكن وضع الرابطة الثلاثية على ذرة كربون 2° . ولا يمكن الحصول على الكاين من التيريبنتاين $(CH_3)_2C(CH_3)_2$

(ب) إدخال رابطة ثلاثية في جزيء هـ - هكسان يصل



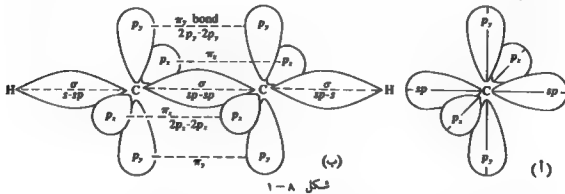
ويصل أيضا هكسان إثنين من الألكينات ، في حين يصل كل من ٢- هكسين بنتان ، ٢,٢ - ثنائي هكسين بيوتان الكاين واحد فقط .



مسألة ٨-٢ ارسم نموذجاً لكل من (أ) ذرة كربون مهجنة sp ، (ب) C_2H_2 اثنين الروابط المتكونة بتداخل الأوربتالات .

• (أ) أنظر شكل ٨-١ . تم تمييز أحد أوربتالات π الثلاثة لذرة الكربون ، أما أوربتال π الآخرين غير المهيئين (p_x ، p_y) فهما متعامدان على بعضهما ، وكذلك كل محور الأوربتالات المهجنة sp .

(ب) أنظر شكل ٨-١ (ب) . التفاعل الجانبي بين أوربتال p_x ، p_y على كل من ذوق الكربون يكون روابط π_y ، π_z على الترتيب .



مسألة ٨-٤ لماذا كانت الرابطة $\text{C}\equiv\text{C}$ (١٢٤ pm) أقصر من كل من $\text{C}=\text{C}$ (١٣٤ pm) ومن $\text{C}-\text{C}$ (١٥٤ pm) .

• تحاط أقوى ذوات الكربون في $\text{C}\equiv\text{C}$ بثلاثة الكترونيات (من ثلاث روابط) ، بدلا من أربعة الكترونيات أو الكترونين كما في $\text{C}=\text{C}$ ، أو $\text{C}-\text{C}$ ، على الترتيب . ونظرا لزيادة الألكترونيات الساترة "shielding electrons" في الرابطة $\text{C}\equiv\text{C}$ ، فإن ذرات الكربون بها تستطيع أن تقترب من بعضها أكثر ، وهذا يوفر تداخلا أكبر بين الأوربتالات ، وتؤدي إلى رابطة أقوى .

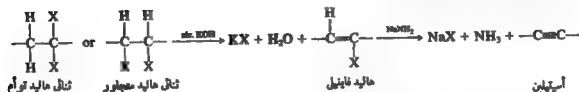
مسألة ٨-٥ وضع كيف يمكن لشكل الأوربتال في $\text{C}\equiv\text{C}$ - أن يفسر (أ) غياب الأيسومرات المتصية في



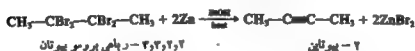
• (أ) الروابط sp المهجنة خطية ، ما يستتبع إمكانية وجود لإسومرات السن والقرانص ، التي توجد فيها المتبدلات على جوانب متخلطة من الرابطة المتعددة .

$$\text{—C—H} > \text{—}\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{—}}\text{—H} > \text{—}\overset{\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}}{\text{—}}\text{—H}$$

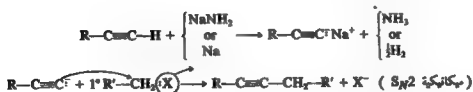
١- إزالة هاليد هيدروجين من ثنائي الهاليدات الوائية أو المتجانسة :



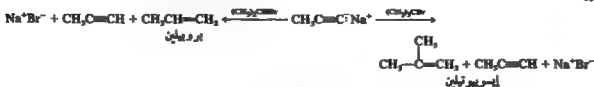
٢ - إزالة المألوذين من المركبات رباعية المألوذين المتجاورة :



٣ - الاستبدال بمجموعة الكيل في الأستيان : حبة C-H



• الأستيليدات قواعد قوية (قواعد قوية لأحماض ضعيفة جدا) ، وهي تكون الكينات مع $^{\circ}RX$ ، $^{\circ}RX$ عن طريق إزالة $E2$.



• محضر ثنائي المجالد المتجاوز اللازم ، من البروين ، الذي يحضر بدوره من هاليبات الكيل



مسألة ٨-٨: حضر المركبات التالية من $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ، ومن أي كاتف عضوي أو غير عضوي آخر (لا تتكرر الخطوات) : (١) - ١-بنتاين ، (ب) - ٢-هكساين .



مسألة ٨-٩: حضر الأسيتيلين في الصناعة ، من كربيد الكلسيوم ، من كبريد الكلسيوم ، من كبريد الكلسيوم ، من كبريد الكلسيوم ، من كبريد الكلسيوم .
أحد مساهمات التفاعل على هيئة تفاعل حمض وقاعدة برونستد .

• أنيون الكبريد $\text{C}\equiv\text{C}^-$ هو القاعدة التي تتكون عندما ينفذ $\text{HC}\equiv\text{CH}$ بروتونين .

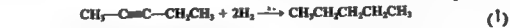


٨ - ٢ الخواص الكيميائية للألكينات

تفاعلات الإضافة إلى الرابطة المزدوجة :

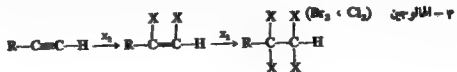
الكترولونات π التيركولوجية للألكينات ، تضيف الكترولونات في تفاعلات مشابهة لتفاعلات الإضافة إلى الألكينات .
وتتسبب الألكينات إضافة جزيئين من الكاتف ، ولكنها أقل نشاطاً (بخلاف إضافة الهيدروجين) من الألكينات .

١ - الهيدروجين :

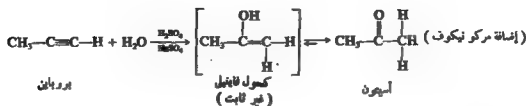


اعتزال تومس القراخ

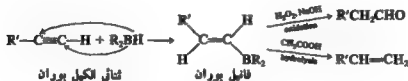
HX (HCl, HBr, HI)



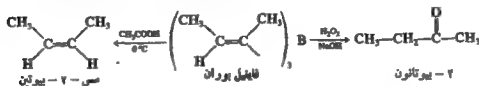
٤ - المدة (المدة إلى مركبات السكر بوتيل) :



٥ - هيدريد البورون :



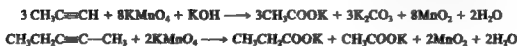
وعند استعمال ثنائي الكيل أسيلين ، تكون نواتج التحلل المائي والأكسدة ، من الكينات وكيفونات على الترتيب .



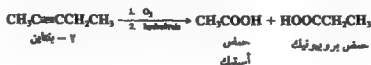
٦ - المدة :



٧ - الأكسدة إلى الأحماض الكربوكسيلية



٨ - التحلل الأوزوني :



٩ - النيكوليتات

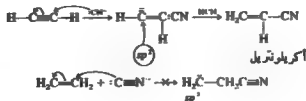


المعدنية وألواح (انظر مسألة ٨ - ب) .



مسألة ٨ - ١٠ تختلف الألكينات في أها نصف نيوكليوفيلات مثل CN^- . عل ذلك .

• الكربانيون الوسيط الناتج من إضافة CN^- إلى الألكين ، به زوج من الإلكترونات غير المرتبطة حل ذرة كربون مهجنة sp وهذا الاثيون أكثر ثباتاً ، وهو يتكون بسهولة أكثر من الكربانيون المهجن sp^2 الذي يتكون من نيوكليوفيل الكين .



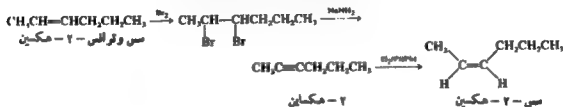
مسألة ٨ - ١١ أذكر تخليقاً لقرانس - ٢،٢ - ثنائي برومو - ٢ - هكسين من C_2H_2 ، ثم وضع أفضل الظروف للحصول على أمل حسيبة من الناتج .

• يمكن تحضير قرانس - ثنائي برومو الكينات بالإضافة بجزئ واحد من البروم إلى الكين . وتقلل ذرات البروم القابلية ، من الفاعلية النيوكليوفيلية لرابطة الثلاثية ، وتكون إضافة جزئ ثان من البروم ، أكثر بطأً . ولكن منع تكون رباعي البروميد ، يضاف البروم ببطء إلى زيادة من الألكين . والطريقة الخاصة بصغير ٢ - هكسين من الأسيتلين موصوفة في مسألة ٨ - ١٠ (ب) .

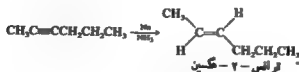
مسألة ٨ - ١٢ تعطي إزالة هاليد الهيدروجين من ٢ - برومو هكسين ، خليطاً من ص - ٢ - هكسين ، وقرانس - ٢ - هكسين . كيف يمكن تحويل هذا الخليط إلى كل من (أ) ص - ٢ هكسين (ب) قرانس - ٢ - هكسين ، في صورتها النقية ؟

• يمكن تحضير الأيسومرات الهندسية للألكينات النقية بالاعتماد على النوعية الفراغية للألكينات .

(أ) يعطي اعتزال ٢ - هكسين بواسطة حفاز لنادر 'Lindlar catalyst' ، ٩٨ ٪ ص - ٢ - هكسين .



(ب) يعطي الاعتزال بواسطة الصوديوم في التشادر السائلة قرانس - ٢ - هكسين



مسألة ٨ - ١٣ هل تتفاعل المركبات التالية ؟ أذكر النتائج ثم علل تكوينها .



- (أ) لا . ستكون التراتج عبارة عن الحفص القوي H_2O ، والقاعدة القوية $C_2^{2-} \equiv CH_3C$.
 (ب) نعم . التراتج هي الحفص الأضعف $CH_3CH_2C \equiv CH$ ، والقاعدة الأضعف $MgI(OCH_3)$.
 (ج) نعم . التراتج هي الحفص الأضعف بروباين ، والقاعدة الأضعف NH_3 .

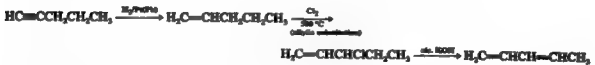
٨ - ٢ التفاضلية

مسألة ٨ - ١٤ أذكر أسماء المركبات التالية بطريقة IUPAC ، ثم صنفها طبقاً لترتيبها : متراكمة أو مزدوجة ، أو منزلة :

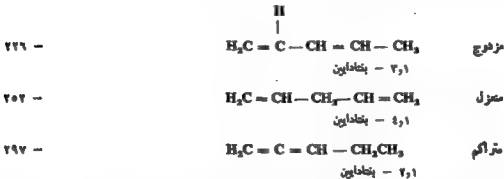


(أ) ٣,١ بنتادين . وهو دايين مزدوج نظراً لاحتوائه على روابط ثنائية وأحادية متبادلة، أي $C=C-C=C$.

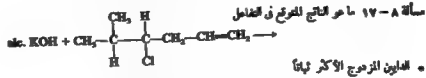
(ب) ٤ - أثيل - ١ - بنتادين . دايين منزلة ، نظراً لأن الروابط الثنائية تتكون متصلة عن بعضها البعض بدرجة كربون على الأقل من نوع sp^3 المجهدة أي $C=C-(CH_2)_3-C=C$. (ج) ٢,١ - بروپاين (ألين) . دايين متراكمة ، لأن هناك رابطتين ثنائيتين على نفس ذرة الكربون ، أي $C=C=C$. (د) ١,٣,٥ - هيكساتراين . دايين مزدوج لوجود روابط ثنائية وأحادية متبادلة .



مسألة ٨ - ١٦ قارن بين ثبات الأنواع الثلاثة من الهاليدات من طريق حرارة المحلولة (ΔH_f°) لكل منها .
 المقارنة ΔH_f° لمركب ١ - بنتين هي - ١٢٦ .



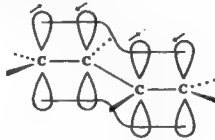
• بفرض عدم تأثير إحدى الروابط الثنائية في الأخرى ، فإن القيمة المحسوبة ΔH_f° تصبح ٢ (- ١٢٦) = - ٢٥٢ kJmol^{-1} كلما زادت سالبية قيمة ΔH_f° للمادة ، بمقارنتها مع - ٢٥٢ kJmol^{-1} ، كان الهالدين أقل ثباتاً ، وكلما قلت سالبية القيمة للمادة ، زادت ثبات الهالدين . والهايدرات للمزدوجة هي الأكثر ثباتاً على حين أن الهاليدات للترافكة هي أقلها ثباتاً .



هو الذي يتكون ، بالرغم من أنه أقل استبدالاً من الماين المتزل $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$ ، الذي لا يكون بين نواتج التفاعل .

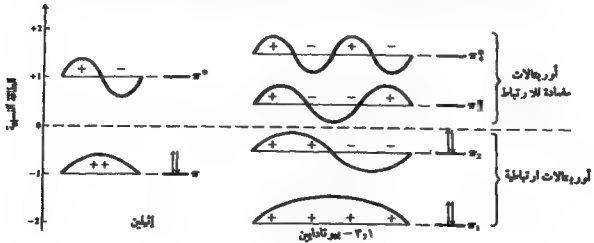
مسألة ٨-١٨ حل السبب في ثبات الماينات المزدوجة على ضوء (أ) ارتباط π المتد ، (ب) نظرية الأوربتال الجزيئي ، (ج) نظرية الرنين .

• (أ) الأوربتالات الأربعة p للماينات المزدوجة تكون متجاورة ويترافق ، (شكل ٨-٢) ، وهي تتداخل لتكوين نظام π المتد الذي يتضمن ذرات الكربون الأربعة . يؤدي هذا إلى مزيد من الثبات وإلى طاقة أقل .



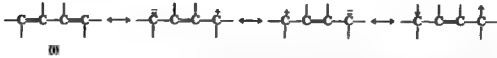
شكل ٨-٢

(ب) تتداخل أربعة أوربتالات ذرية p مع بعضها جانبياً لتصل أربعة أوربتالات جزيئية π ، ويمكن معرفة طبيعتها باستخدام علامات + ، - لكل أوربتال مفرد كما في شكل ٨-٢ ، وبمساعدة برسم الفس السطوي فقط . وتجري مقارنة الطاقات النسبية مع الأتياين ، ويبين التوزيع الموضح على هيئة موجبات ثابتة ، نقاط الفراغ (المتد) . ويكون مجموع طاقات $\pi_1 + \pi_2$ بالنسبة للمركب $3,4$ - بيوتاديين أقل من ضعف π لجزيئين من الأتياين (أو دايين متزل) .



شكل ٨-٣

(ج) الدالين المزوج عبارة من هجين الكتروني



(II)

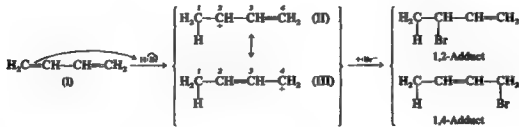
ويجوز التركيب (I) حل إحدى عشر رابطة ، وهو يساهم مساهمة فعالة ، أكثر من التراكيب الثلاثة الأخرى التي يوجد بها عشر روابط فقط . ونظراً لأن الأشكال المساهمة غير متكافئة ، فإن طاقة الرنين تكون صغيرة .

مسألة ٨ - ١٩ - ٢٠١ - بيرنادين ، وهوفالين مزوج تعلى ، يدخل في إضافات ٢٠١ - ، ٢٠١ - ، كما يتضح من تقاطعه مع بروميد الهيدروجين HBr

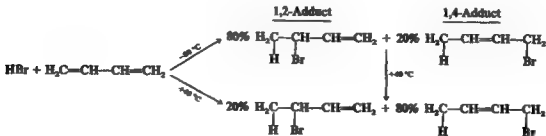


فهر إضافة ٢٠١ - على ضوء ميكانيكية الإضافة الألكترونية .

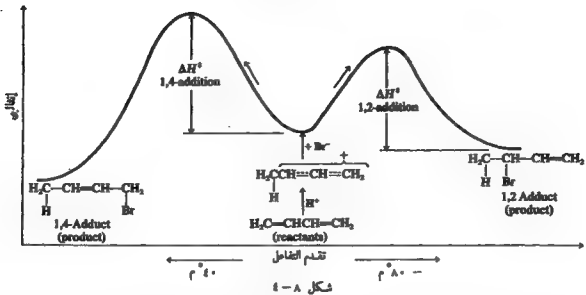
• يضيف الألكترويل (H^+) ليحل أيون كربونيوم أليل به شحنة موجبة غير محددة للمكان ومتنشرة على C^2 ، C^4 (أشكال الرنين II ، III) . ويضيف هذا الكاتيون النيوكليوفيل عند ذرة الكربون C^2 ليصل ناتج الإضافة - ٢٠١ ، أو عند C^4 ليصل ناتج الإضافة - ٢٠١



مسألة ٨ - ٢٠ - استخدم منحى الإتايل - التفاضل ، لتفسير المشاهدات التالية . إبدأ من أيون الكربونيوم الأليل ، وهو الوسيط الشائع .



• تتألف النتائج الحظية نتيجة لتغيرات الإتايل في الخطوة الثانية ، وهي تتأصل Br^- ، وأيون الأليل R^+ . أنظر شكل ٨ - ٤ .



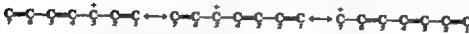
شكل ٤ - أ

ويصير ناتج الإضافة - ٢,١ هو المفضل عند - ٨٠ م° لأن طاقة تكوين ΔH^\ddagger هي الأقل ، ويقال عنه إنه الناتج المحكوم بالديناميكية *kinetic - controlled* أو الناتج المحكوم بالسرعة *rate - controlled* ويصير تكوين ناتج الإضافة إنعكاسياً ، ويتكون عند ٤٠ م° الناتج الأكثر ثباتاً ، وهو ناتج الإضافة - ١,٢ . ويسمى ناتج الإضافة - ١,٢ ، بالناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية *thermodynamic - controlled* ، أو الناتج المحكوم بالاتزان *equilibrium - controlled* ، وهو أكثر ثباتاً لوجود عدد أكبر من مجموعات R حل الرابطة الثنائية $C = C$.

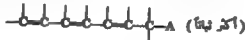
مسألة ٨ - ٢١ (أ) أي من ذرات الكربون في الأيون R^+ ، تحمل جزءا من الشحنة الموجبة ؟



(ب) مع أي من هذه الذرات ، يمكن أن يتفاعل A^- ليحل الناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية ؟
 • (أ) ذرات الكربون C^3 ، C^5 ، C^7 ، وهي مواقع متبادلة .



(ب) يضيف A^- إلى ذرة الكربون C^4 أو C^7 المتكافئين ليحل الأيون المزدوج (المتبادل)



وتحلى الإضافة عند C^3 (أو C^5) ، تراوين يحل محل رابطتين ثنائيتين متبادلتين فقط



(أقل ثباتاً)

مسألة ٨ - ٢٢ أكتب الصيغ التركيبية للنواتج الرئيسية والثانوية في تفاعل نزع الماء للسيل بالخفض من المركب
 $H_2C = CHCH_2CH(OH)CH_3$

• يمكن أن يحدث نزع الماء بطريقة المزدوجين من أي من اللذين C^3 أو C^5 .

وهناك ناتج رابع محتمل IV ينتج من الإضافة مع C^6 ، C^5 وهو $H_3C=CHCHBrCHBrCH=CH_2$

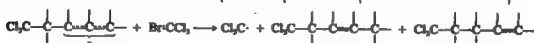
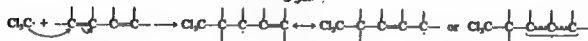
(ب) تساعد الظروف المحكومة بالديناميكا الحرارية ، على تكوين الناتج الأكثر ثباتاً . وكل من مركبات II ، III عبارة عن دايينات مزدوجة بالتبادل ، وهي بذلك تعتبر أكثر ثباتاً من الدايينات المنزعة I ، IV . ويعبر المركب III أكثر ثباتاً من II ، لأن روابطه الثنائية تحصل بمستويات أكثر .

مسألة ٨-٧ أكتب خطوات الإجراء والحوال في الإضافة المعجلة بالثنى الحر للمركب $BrCCl_3$ إلى ٣,١ - بيوتاديين ، ثم بين كيف يمكن أن يفسر تركيب الوسيط كلا من (أ) القمالية الكبيرة للدائيات المزدوجة بالنسبة للألكينات ، (ب) النقص الذي تحصله الإضافة .

الإجراء



المدلول



ناتج الإضافة - ١ (ثاني)

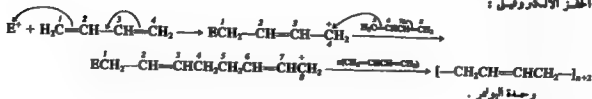
ناتج الإضافة - ٢ (ثاني)

(أ) ثنى الأليل المتكون في أول خطوات التفاعل يعتبر أكثر ثباتاً ، ويحتاج إلى ΔH° أقل من ثنى الألكيل الحر المتكون من الألكينات . وترتيب ثبات الثنى الحر هو أليل $^3 < ^2 < ^1$.

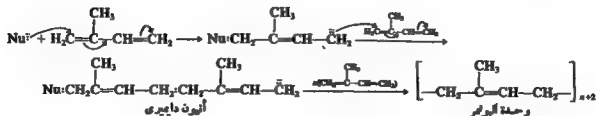
(ب) التناقص هنا يشبه التناقص في الإضافة الأيونية ، بسبب الثبات النسبي للثنيين .

٨ - ٤ بلمرة الدايينات

المحفز الإلكتروني :



البلمرة الكاتيونية أو الأيونية :



والتفاعل ذو نوعية فراغية ، فهو يعطي بوليمر تكون هيكله سي بالاحتمال .

ويحل الديينات في هجوم نيوكليوفيل بسهولة أكثر من الألكينات البسيطة ، وذلك لأنها تكون كربتيون أليل أكثر ثباتاً .

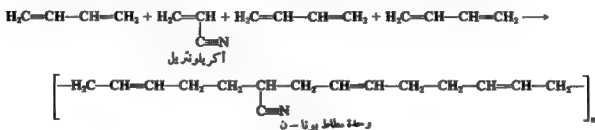


وهذا الأنيون الأليل ، يكون ثابتاً حل كاتيون الأليل نتيجة لانتشار الشحنة عن طريق ارتباط π المعد .

البلمرة القلبية :



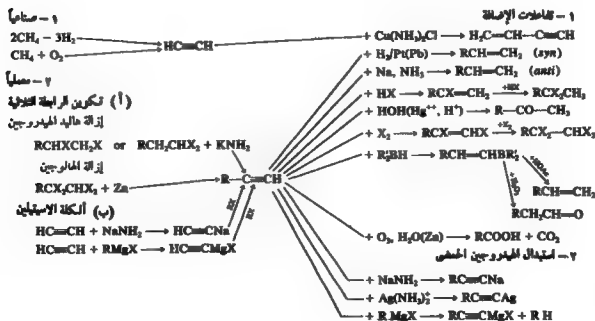
يتم تحسين وتطوير بومراتالدين من طريق البلمرة المشتركة مع بعض المركبات غير المشبعة الأخرى مثل الأكريلونيتريل $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$



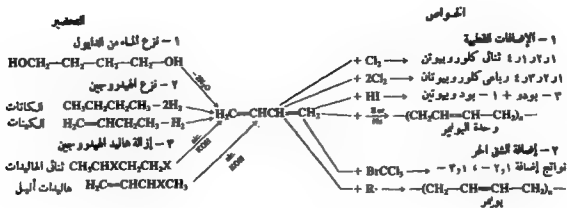
A - موجز كيمياء الألكينات

إكواس

المصغير



٨ - ٦ موجز كيمياء الدياليزات :



مسائل أسهل

مسألة ٨-٧٦ ضع حل عينة جدول الخواص التالية للأيونات المزدوجة والمفردة ذات الصيغة الجزيئية C_6H_{10} ، (أ) الصيغة التركيبية واسم IUPAC (ب) الأسماء المختصة المحصلة ، (ج) نواتج التحلل الأوزوني .
 • توضع الرابطة $C = C$ المناسبة للأيونات المختصة داخل مستطيل في جدول ٨-١

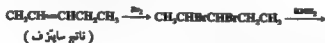
جدول ٨-١

(أ) الصيغة والاسم	(ب) الأسماء المختصة	(ج) نواتج التحلل الأوزوني
$H_2C=O, O=CH-CH=O, O=CHCH_2CH_3$ (١) هكسادين - ٣,١	٧	$H_2C=O, O=CH-CH=O, O=CHCH_2CH_3$
$H_2C=O, O=CHCH_2CH=O, O=CHCH_3$ (٢) هكسادين - ٤,١	٧	$H_2C=O, O=CHCH_2CH=O, O=CHCH_3$
$H_2C=O, O=CHCH_2CH_2CH=O, O=CH_2$ (٣) هكسادين - ٥,١	لا يوجد	$H_2C=O, O=CHCH_2CH_2CH=O, O=CH_2$
$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH=O, O=CHCH_3$ (٤) ٧ - ميثيل - ٣,١ - بنتادين	٧	$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH=O, O=CHCH_3$
$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH_2-CH=O, O=CH_2$ (٥) ٣ - ميثيل - ٤,١ - بنتادين	لا يوجد	$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH_2-CH=O, O=CH_2$
$H_2C=O, O=CH-C(CH_3)=O, O=CHCH_3$ (٦) ٣ - ميثيل - ٣,١ - بنتادين	٧	$H_2C=O, O=CH-C(CH_3)=O, O=CHCH_3$
$H_2C=O, O=CH-CH=O, O=C(CH_3)-CH_3$ (٧) ٤ - ميثيل - ٣,١ - بنتادين	لا يوجد	$H_2C=O, O=CH-CH=O, O=C(CH_3)-CH_3$
$CH_3CH=O, O=CH-CH=O, O=CHCH_3$ (٨) ٤,٧ - هكسادين	٧ مثنى ، مثنى ، مثنى مثنى ، ثنائي ، ثنائي	$CH_3CH=O, O=CH-CH=O, O=CHCH_3$
$H_2C=O, O=C(CH_3)-C(CH_3)=O, O=CH_2$ (٩) ٣,٧ - ثنائي ميثيل - ٣,١ - بيرونتادين	لا يوجد	$H_2C=O, O=C(CH_3)-C(CH_3)=O, O=CH_2$
$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH=O, O=CH_2$ (١٠) ٧ - ميثيل - ٣,١ - بيرونتادين	لا يوجد	$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH=O, O=CH_2$
$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH-CH=O, O=CH_2$ (١١) ٧ - ميثيل - ٤,١ - بنتادين	لا يوجد	$H_2C=O, O=C(CH_3)-CH-CH=O, O=CH_2$

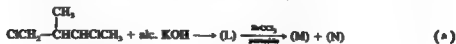
مسألة ٨-٧٧ أذكر الكواشف والتفاعلات اللازمة لتصبح المركبات التالية من المواد الأولية المبينة . (أ) أسيتلين إلى يوريد الأثيلين (١٠١- ثنائي يوريد إيثان) . (ب) بروبان إلى يوريد إيسوبوتيل . (ج) ٢- يوتانين إلى ٢,٣- ثنائي بروموبوتان الرئيسي (د) ٢- بروموبوتان إلى قيراني - ٧ - يوتين . (هـ) ٥- يوريد برويل إلى ٢- هكسانين . (و) ١- بنتين إلى ٢- بنتينين .



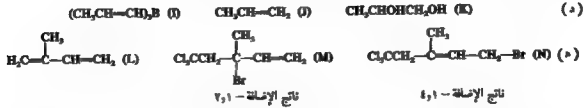
أنف الهيدروجين أولاً ، ويمكن إيقاف التفاعل بعد إضافة مول واحد .



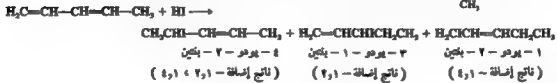
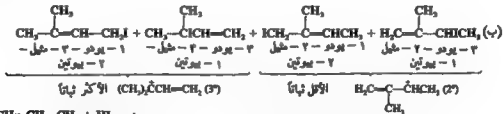
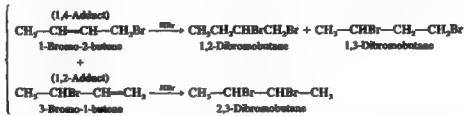
مسألة ٨-٧٨ أكتب صيغة تركيبية للمركبات المطلوبة من (أ) إلى (ن) :



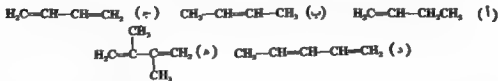
• محضر كل من سي ورائس - الكيانات بالاعتبار أن ذو الترميز القياسية للألكاينات المقابلة .



مسألة ٨-٢٩ اذكر التوابع المحصلة مع أسماء IUPAC لطاوعات الإضافة التالية (أ) ٢، ١ - يورتادين و ٤، ١ - بنتادين ، كل على حدة مع جزئ شمع جزئين من HBr ، (ب) ٢ - شيل - ٢، ١ - يورتادين و ٢، ١ - بنتادين مع جزئ واحد من HI .

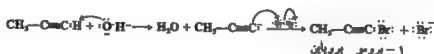


مسألة ٨-٣٠ إسأل أرفأنا من ١ لتأخر إل ٥ للأكر ثباتا لبيان التسمية لإضافة HBr إلى المركبات التالية :



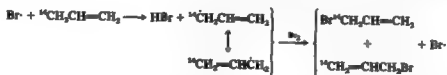
• تكون التايعينات المزدوجة أيرينات الأليل R⁺ الأكثر ثباتاً ، وفي هذا السبب تكون أكثر تفعلاً من الألكينات . وتسمد مجموعات الألكيل التي ترتبط بمرات الكربون غير المشبعة على زيادة طه التفاعلية . (أ) ١ ، (ب) ٢ ، (ج) ٣ ، (د) ٤ ، (هـ) ٥ .

مسألة ٨-٣١ اذكر تركيب التوابع وميكانيكية تكونها مع تفاعل يورودين مع (أ) HOBr ، (ب) Br₂ + NaOH .



مسألة ٨- ٣٧ عند تعريض $^{14}\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ لبرومة الشق الأليلية ، هل يتوقع أن يكون ناتج التفاعل يأكله من النوع المرقم $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^{14}\text{CH}_2\text{Br}$ ؟ اشرح ذلك .

• لا يتكون الناتج من عدد متساو من جزيئات $^{14}\text{CH}_3 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Br}$ ، $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}^{14}\text{CH}_2\text{Br}$ و ^{14}C ،
الذرات الهيدروجينية إلى تكوين هجين الكثرون في تكوين ساهين بها موقعين الفخ الحر عت ذوات الكربون ^{12}C ، ^{14}C ،
ويستلزم نقلهما وقدرتهما حل معالجة لبروم Br_2 .

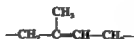


مسألة ٨- ٣٣ (١) أكتب تركيبا تحليليا لوحدة البعير الناتج من تفاعل هالزس- ذيل مركب ٢- شيل - ٣,١ - يوتادايون .
(ب) حل المسألة في هذا الترتيب في عملية البلمرة . (ج) وضح كيف يمكن استنتاج التركيب من التنتج الآتي :

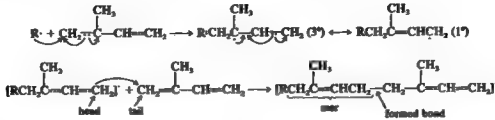


الذي يتكون من التحلل الأوزوني للهيموجلوبين.

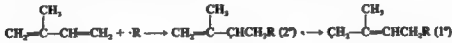
• (أ) تطبق الإضافة - ١، ١ ، بترتيب رأس - ذيل المنظم ، بمرور يحوي على الوحدة المذكورة التالية :



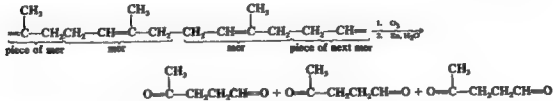
(ب) ينتج هذا القسق نتيجة التكون السريع للفق الحر الوسيط الأكثر ثباتاً .



ويعتبر الموقع الأليل ١ أكثر نشاطاً من الموقع الأليل ٢ . ويغلب المجموع عند الطرف الآخر $\text{CH}_2 =$ الشق الحر الأليل نباتاً .



(ج) أكتب ناتج التفاعل الأوزوني بحيث تكتب ذرات الأكسجين نحو بعضها البعض ، ثم استبدل ذرات الأكسجين وصل ذرات الكربون برابطة ثنائية .



مسألة ٨-٢٤ (أ) احسب حرارة درجة الأيتيلين إلى الأيتلين ΔH_f° ، إذا كانت ΔH_f° لتكوين الإيثان هي - ١٢٧ kJ mol^{-1} من الأيتلين ، - ٢١٤ kJ mol^{-1} من الأيتيلين . (ب) استعمل هذه الأرقام لمقارنة سهولة درجة الأيتيلين إلى الأيتلين ، بميلها لدرجة الأيتلين إلى الإيثان .

• (أ) أكتب التفاعل حل صورة جمع جبري لطاقتين آخرين ، تفي طرداتها بعضها البعض ، لتعطى المواد المتفاعلة والنواتج والإنتالبي المطلوب . وحدان التفاعل هما درجة الأيتيلين إلى الإيثان ، ونزع الهيدروجين من الأيتان إلى الأيتلين (عكس درجة $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$) .



وتعطى المعادلة ٢ (نزع الهيدروجين) عكس المعوجة ($\text{kJ mol}^{-1} \quad ١٢٧ - = \Delta H_f^\circ$) ولهذا فإن ΔH_f° للمعادلة ٢ ذات قيمة موجبة .

(ب) يعتبر الأيتيلين أقل نباتاً من الأيتلين من الناحية الديناميكية الحرارية ، وهذا الفرق في النبات أكبر مما بين الأيتلين والإيثان الأكثر نباتاً ، وذلك لأن ΔH_f° لتفاعل أستيلين \leftarrow أيتلين تساوي - ١٧٧ kJ mol^{-1} بينما ΔH_f° لتفاعل أيتلين \leftarrow إيثان تساوي - ١٢٧ kJ mol^{-1} ، ولهذا فإنه يسهل درجة الأيتيلين ويمكن لإيثان التسليعة عند مرحلة الأيتلين وبصفة عامة ، يمكن لإيثان درجة الأكسكليفات عند مرحلة الأيتكليفات .

مسألة ٨-٢٥ استعمل النسبة التركيبية لتركيب صيغة الجزيئية C_6H_{10} يضيف ٢ مول من الهيدروجين ليعطى ١ - ميل إيثان ،

ويكون مركب كربونيل في وجود حمض الكبريتيك المخفف وكبريتات التريتيك HgSO_4 ولا يتفاعل مع محلول نترات النشادر $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{NO}_3^-$.

• هناك دوجان لعدم التشبع ، وذلك لأن المركب C_8H_{10} يقل فيه ذرات الهيدروجين بمقدار أربع ذرات عن الألكان . وإضافة ٢ مول من الهيدروجين تستبعد وجود مركب حلقى ، وهو قد يكون إما داين وإما الكاين ويعدل حل وجود الأخير بهيدروته إلى مركب كربونيل . ويجب أن يكون الميكمل الكربوني كإلى .



وذلك كما هو واضح من ناتج الاختزال (٢ - حيل بقتان) . وللمركبان المصلان للألكاين ، اللذان يتوفر فيهما هذا الميكمل هما



ويستدل من التفاعل السالب للألكاين - ١ مع Ag^+ حل صلاحية التركيب التالي ٢ - حيل - ٢ - بقتاين .

مسألة ٨ - ٧٩ أكتب جدولاً يوضح التفاعلات الكيميائية المناسبة ، ثم ضع علامات تين صلاحية هذه التفاعلات للاستخدام في التمييز بين ٥ - بقتان ، ١ - بقتين ، ١ - بقتاين .

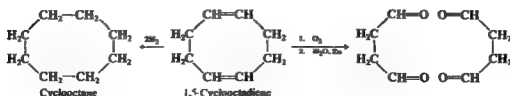
• انظر جدول ٨ - ٢ . تين الاختبارات المرجعية والسالية بالعلامات + ، - .

جدول ٨ - ٢

المركب / الاختبار	لذاقة لون البروم CCl_4 في (أحمر)	راسب أبيض مع $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
٥ - بقتان	-	-
١ - بقتين	+	-
١ - بقتاين	+	+

مسألة ٨ - ٧٧ ما هو تركيب الهيدروكربون الذي له الصيغة الجزيئية C_8H_{12} إذا كان مول واحد منه يضيف ٢ مول هيدروجين ، كما أنه يدخل في تفاعل التصلل الأوزوني الإختزال ليصل ٢ مول من المركب $\text{O} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH} = \text{O}$ ؟

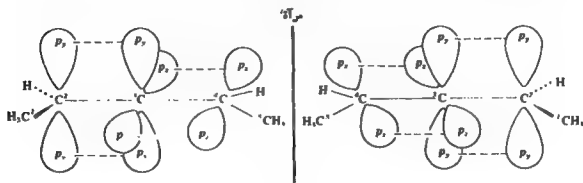
• يقل هذا المركب C_8H_{12} بمقدار ست ذرات من الهيدروجين عن الألكان C_8H_{18} ، وهذا يكون به ثلاث درجات من عدم التشبع ، منها التثنان حل حية روابط معددة كما يتضح من إضافة ٢ مول من الهيدروجين ، وواحدة ترجع إلى وجود تركيب حلقى . والمركب الحلقى إما أن يكون له رابطة ثلاثية واحدة ، وإما أن يكون به رابطتان ثنائيتان . وبما أن التصلل الأوزوني يصل مركب ثنائي الكربونيل الذي يتكون من أربع ذرات من الكربون فإن الهيدروكربون (أ) لا يمكن أن يكون الكاين حلقياً ، لأن هذا يصل حفساً ثنائي الكربوكسيل ، (ب) يجب أن تكون الرابطتان الأوليتان جزءاً من الحلقة . (ج) يجب أن يكون سيكلوكتاديين متناسقاً به مجموعته CH_2 تتصلان بين مجموعتي $\text{C}=\text{C}$. والمركب هو ٥،١ - سيكلوكتاديين .



مسألة ٨- ٣٨ ليس للأمين ٣,٢ - بتنادين $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}=\text{CHCH}_3)$ ذرة كربون كيرالية ، ولكنه ينحل إلى أنانتيومرات . ابرم صورة للأوربتالات لتفسير الكيرالية (انظر مسألة ٥ - ١٨ (د)) .

• ذرة الكربون C^3 هي sp^2 ، وهي تكون رابطتي سيجما بهما sp^2-sp^2 مع أوربتالات ذرات الكربون C^2 ، C^4 . ويكون الأوربتالات المتبقية للذرة C^3 رابطة π واحدة مع C^2 ورابطة π أخرى مع C^4 ، وتكون هذه الروابط صاعدة بها على بعض . وتقع كل من ذرة الهيدروجين H ، ومجموعة الميثيل CH_3 المتصلتين بالذرة C^2 في مستوى واحد متطبع على المستوى الذي تقع فيه كل من ذرة الهيدروجين H ومجموعة الميثيل CH_3 المتصلتين بالذرة C^4 .

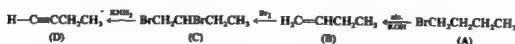
ونظراً لعدم وجود دوران حر حول رابطتي π ، فإن ذرتي الهيدروجين ، ومجموعتي الميثيل ، تكون بينهما علاقة فراغية ثابتة . وعندما تختلف المستويات الواقعة على C^2 وكذلك على C^4 ، يفقد الجزيء تناظره ، ويصبح كيرالياً .



شكل ٨-٥

مسألة ٨- ٣٩ عند تسخين المركب $(\text{A}) \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ مع KOH في الكحول يتكون الكين $(\text{B}) \text{C}_6\text{H}_5$ ، الذي يتفاعل مع البروم ليحل المركب $(\text{C}) \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$. ويحول (C) بواسطة KNH_2 إلى غاز $(\text{D}) \text{C}_6\text{H}_5$ الذي يكون راسباً عند إمراره في محلول CaCl_2 المشعشع . لا ذكر تركيب المركبات من (A) إلى (D) .

• يدل تكون راسب مع محلول CaCl_2 المشعشع على أن (D) هو ١-الكين ، ولا يمكن إلا أن يكون ١-بيوتانين ، والتفاعلات والمركبات هي كالتالي :



ولا يمكن أن يكون $(\text{A}) \text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ لأنه كان لابد وأن يحل $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ ، وأخيراً $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$.

مسألة ٨- ٤٠ المركب $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (A) يضيف HBr ليحل $\text{H}_2\text{CCHBrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. فسر ذلك . ويضيف $(\text{B}) \text{HC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$ كذلك HBr ليحل $\text{H}_2\text{C}=\text{CBrCH}=\text{CH}_2$. فسر ذلك .

• الرابطة الثلاثية المنزلة أكثر نشاطاً من الرابطة الثلاثية المنزلة وذلك في تفاعلات الإضافة الألكترونية ، ويفسر ذلك سلوك المركب (A) . وإذا أضيف HBr إلى الرابطة الثلاثية في (B) فسيكون بيوتانين ، ولكن الطريقة التي أضيف بها إلى (B) كما هو مذكور أعلاه تحل دليلاً مزدوجاً أكثر نشاطاً .

مسألة ٨-٤١ في مركب البيوتاديين ، يمكن أن تأخذ في الاعتبار ثلاثة أزواج مفردة من أوربتالات p المتفاعلة ، وهي C^1-C^2 ، C^2-C^3 ، C^3-C^4 ، C^4-C^5 . حل ضوء هذه الإزديجات ، وضع كيف يمكن تفسير تحديد العلاقات التنسبية للأوربتالات الجزيئية الأربعة في ٣١-٢١ بيوتاديين انظر مسألة ٨-١٨ (ب) .

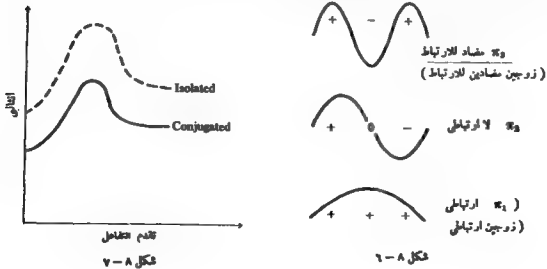
- ٥ . π_1 : ثلاثة أزواج للأوربتات : $++$ ، $++$ ، $++$ ، كلها طاقية
 π_2 : ٢ أوربتات ، ١ مضاد للأوربتات : $++$ ، $-+$ ، $-+$ ، $++$ ، التنازل لأعلى طاقية .
 π_3 : ١ أوربتات ، ٢ مضاد للأوربتات : $++$ ، $-+$ ، $-+$ ، $-+$ ، التنازل لأعلى طاقية .
 π_4 : ٢ مضاد للأوربتات : $++$ ، $-+$ ، $-+$ ، $-+$ ، أعلى طاقية .

مسألة ٨-٤٢ (أ) يتميز نظام الأليل (أيون الكاربونيوم أو الشق الحر أو الكربالين) بوجود ثلاثة أوربتالات p متفاعلة ، وذلك تكون له ثلاثة أوربتات π جزيئية . حل ضوء العلاقات المصاحبة للأوربتالات p المتفاعلة ، بين العلاقات التنسبية للأوربتالات الجزيئية ، ووضح ما إذا كانت سجة للأوربتات أو مضادة للأوربتات أو لا ارتباطية . والأوربتال الجزيئي الا ارتباطي عبارة عن أوربتال تكون طاقته مساوية لطاقات أوربتالات p الفردية المفردة غير المتفاعلة . ويمكن تمييز هذا الأوربتال إذا كان عدد الأزواج المسببة للأوربتات يساوي عدد الأزواج المضادة للأوربتات (انظر مسألة ٨-٤١) أو إذا لم يكن هناك تداخل . (ب) أدخل الإلكترونات لكل من C_3H_3 ، C_3H_4 ، C_3H_5

٥ . (١) انظر شكل ٨-٦ . المسفر يدل على أوربتال ذي حته نقطة الطاقة 'nodes' ولهذا فهو لا يتداخل مع أوربتال p حل كلا الجالين .

$$\pi_1^+ \quad \pi_2^+ \quad \pi_3^+ \\ R^+ \quad R^+ \quad R^+ \\ \pi_1^- \quad \pi_2^- \quad \pi_3^- \quad (ب) \quad \pi_1^- \quad \pi_2^- \quad \pi_3^-$$

لاكترونات الإلكترونات التي تشغل أوربتال π_2 كثيراً على ثبات الأصناف ، ولهذا تكون الأصناف الثلاثة كلها أكثر ثباتاً من نظم الألكيل المقابلة CH_3CH_2 ، CH_3CH_2 ، CH_3CH_2 . وتقرية الألكترونات الزائدة من قوى التنافر بين الألكترونات إلى حد ما ، وعلى هذا يكون ترتيب الثبات هو $C_3H_5 > C_3H_4 > C_3H_3$



مسألة ٨-٤٣ حل الحقيقة المعروفة أن البيئات المزدوجة أكثر ثباتاً وأكثر نشاطاً من البيئات المنزلة ، لا صفة لها ؟

• لا . تعتمد الفعالية على قيم ΔH° التنسية . وعلى الرغم من أن إنتالبي الحالة الأساسية للباين المزدوج أقل من مثيله للباين المنزول ، فإن إنتالبي الحالة الانتقالية للنظام المزدوج أقل بكثير جداً (انظر شكل ٨-٧) .

ΔH° المزدوج $> \Delta H^\circ$ المنزول والمعدل (المزدوج) $<$ المعدل (المنزول) .

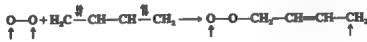
مسألة ٨-٤٤ قرر السبب في أن O_2 - بيرتاديون والأكسجين ، لا يتفاعلان إلا بعد التثمين بالعمود فوق البشقي ليعطي ناتج الإضافة - ٤,١ .



جزء الأكسجين O_2 في حاله الأساسية مثل الشق .



ومن الممكن أن تتكون رابطة واحدة ، ولكن الوسيط المتكون سيحرى على الكربونين لما نفس الحركة المغزلية ، وبذلك لا يمكن تكون رابطة ثانية .



وعند التثمين ، يتكاثف الأكسجين إلى الحالة المفرطة التي تزود فيها الحركة المغزلية



ويتفاعل الأكسجين المفرد "Singlet" بميكانيكية مباشرة ليعطي الناتج .

مسألة ٨-٤٥ (أ) أوجد العلاقة بين أطوال الروابط وطاقتها المشاهدة لكل من $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{H}$ ، والمثبتة في جدول ٨-٣ ، وذلك على ضوء الأوربتالات المهجنة المستعملة بين ذرات الكربون المعنية . (ب) تباً بالأطوال التنسية لروابط $\text{C}-\text{C}$ في كل من $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ، CH_3CH_2 ، $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

المركب	الرابطة	طول الرابطة / pm	متوسط طاقة الرابطة kJ mol^{-1}
(١) CH_3-CH_3	$-\text{C}-\text{H}$	١١٠	٤١٥
(٢) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{H}$	١٠٨	٤٢٣
(٣) $\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	١٠٦	٤٦٠
(٤) CH_2-CH_2	$\text{C}-\text{C}-$	١٥٤	٣٥٦
(٥) $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}-\text{C} =$	١٥١	٣٧٧
(٦) $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{C}\equiv$	١٤٦	٤٢٣

، تزداد طاقة الرابطة كلما قل طولها ، وكلما قل طول الرابطة ، أدى ذلك إلى تداخل أكبر للأوربتالات وإلى زيادة قوة الرابطة .

(أ) طيف تهجين ذرة الكربون هي $C_{sp^3}-H$ (١) ، $C_{sp^2}-H$ (٢) ، $C_{sp}-H$ (٣) ، $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ (٤) ، $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ (٥) ، $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ (٦) . وعند انتظامنا من (١) إلى (٣) ، يتقل طول الرابطة $C-H$ كلما زادت صفة s في الأوربتال المهين المستخدم بواسطة ذرة الكربون . وبمعدت نفس الشيء بالنسبة لرابطة $C-C$ عند انتظامنا من (٤) إلى (٦) . وتقل أطوال الروابط بذلك مع ذرة الكربون ، كلما زادت صفة s في الأوربتال المهين المستخدم بواسطة ذرة الكربون

(ب) صفة التهجين في ذرات الكربون في الرابطة $C-C$ هي : بالنسبة لمركب CH_3-CH_3 ، $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ ، $C_{sp^3}-C_{sp^2}$ ، $HC \equiv C-C \equiv C-H$ ، $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ ، $H_2C=CH-CH=CH_2$

ويقل طول الرابطة كلما زادت صفة s ، وبالتالي تقل الأطوال النسبية لرابطة $C-C$ بالترتيب التالي :



والأطوال المقاسة للروابط هي على الترتيب 154 ، 144 ، 134 pm .

مسألة ٨ - ٩٦ هل هناك عدم توافق بين الحقائق التي تنبئ بأن رابطة $C-H$ في الأسيتيلين لها أكبر طاقة بالنسبة لكل روابط $C-H$ وأنها كذلك ، أكثرها حسية ؟

ج . لا . طاقة الرابطة متساوية لكل المجهات $C-H$ ، $C \equiv C-H \rightarrow \equiv C \cdot + \cdot H$ ، وتزوي الحسية إلى العكس غير المبالى .
 $\therefore \equiv C-H + Base \rightarrow \equiv C:^- + H^+(Base)$

الفصل التاسع

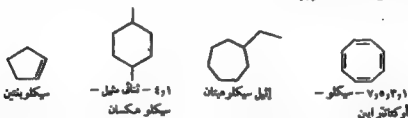
المركبات الحلقية الأليفاتية

Alicyclic Compounds

٩ - ١ التسمية والتركيب

تسمى المركبات الحلقية الأليفاتية ومشتقاتها ، بنم القطع سيكلو (حلق) إلى اسم الألكان الذي يحوى على نفس عدد ذرات الكربون الموجودة في الحلقة .

وتتوضع المركبات الحلقية الأليفاتية عادة بصيغ حبيكية (مسألة ٤ - ٢٧) ويمكن أن يرمز إلى الحلقة وكأنها أحد المقطعات الموجودة على الحلقة كما في مسألة ٩ - ٢ (ب) .



أما بالنسبة للمركبات ثنائية الحلقة ، فيضاف « بولي سيكلو » مع زوج من الأقواس لتفصل أولها عن بقية السلسلة ، ويبدأ بها اسم يوضح العدد الكلى للذرات في الحلقات . وتبين الأرقام الموضوعة داخل الأقواس عدد القدرات الموجودة في كل معبر ، وتكتب بترتيب يدل على تناقص حجم الحلقات .

ولدى عدم قدرة القدرات المكونة للحلقات على الدوران التام حول روابطها ، إلى ظهور أيسومرية ص - قوائى (المتضمة) في المركبات الحلقية الأليفاتية ، كما يوضح في حالة ٢٠١ - ثنائي ميثيل سيكلوهيدروبان . وتوجد مجموعة الميثيل في أيسومر السى على نفس الجانب من الحلقة بينما توجدان على جفتين متضادتين في أيسومر القوائى .



وتقل الثقة السردية في الصيغ الحبيكية على أن ذرة الهيدروجين تبرز عن المخطط . وتعتبر الإسقاطات المسماة بالمركبات الحلقية الأليفاتية متعددة الاستبدال ، أفضل وسائل التعرف على الأيسومرات المتضمة والقوية .

ويجوز السيكلوهيدروبان ، وإلى حد أقل السيكلوبيوتان ، من الحلقات الصغيرة ، وذلك لأن زاوية الرابطة رباعية الأوجه الممتدة ١٠٩.٥° ، تتكفل لك ٩٠° في ثلاث مشاير الأضلاع وليك ٩٠° في التركيب مربع الشكل (انظر مسألة ٩ - ١٣) .

مسألة ٩ - ١ ارمص الصيغ التركيبية الحبيكية لكل من (أ) بروس سيكلوهبتان ، (ب) ١ - إيثيل - سيكلو بنتين ، (ج) قوائى - ١ - كبرو - ٢ - بروس سيكلوبيوتان ، (د) بولي سيكلو (١٠٣ - صفر) هكسان .

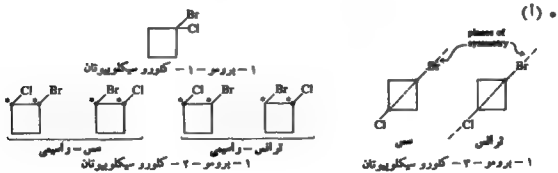


مسألة ٩-٣ استخدم الصيغ الميكانيكية ذات التلقية السوداء لبيان الأيسومات المتضمنة ، إذن وجدت ، لكل من (أ) ١,٢,١- ثلاث شيل سيكلوتريونان ، (ب) ٣,١- ثلاث شيل سيكلوتريونان (ج) ٣,٢,١- ثلاث شيل سيكلوتريونان ، (د) ١,٢,١- ثلاث شيل سيكلوتريونان ، (هـ) ١- شيل ٢- بروبيديل سيكلوتريونان .





مسألة ٩ - أذكر الأحماد والصيغ التركيبية والعلامات الكتابية القرآنية لكل من أمورات (أ) برومو كلورو سيكلوبنتان .
(ب) ثنائي كلورو سيكلوبنتان ، (ج) برومو كلورو سيكلوبنتان (د) ثنائي برومو سيكلوبنتان ، (هـ) ثنائي شيل سيكلو هكسان .
مِنْ ذَوَاتِ الْكَرْيُونِ غَيْرِ الْمُتَضَفِّةِ .



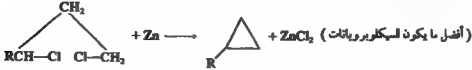
وفترات الكربون في الأيسور - ٣,١ ، ليست كيرالية ، لأن الدوران حول الحلقة في اتجاه عقارب الساعة من أي من ذرات الكربون ، يعطي نفس اتجاه الفترات ، مطاباً يحدث عندما تدور في عكس اتجاه عقارب الساعة .

(ب) شبه الحالة (أ) ، فيما عدا أن $\mu = 2,1$ - ثقل كلوروكوباليتان له معنى تتفق الخط المخطط المبين أسفله ، وهو يزو .



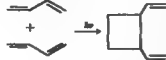
من المركبات ذات السلسلة المفتوحة :

١- من المركبات ثنائية الماتوجين (تفاعل فروند Freund Reaction) .



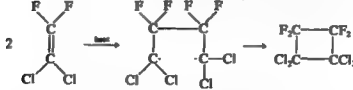
٢- تفاعلات الإضافة الحلقية للألكينات :

(أ) (٢ + ٢) . تعطي ديمرة الألكينات المبلطة بالنفوذ فوق البنفسجي ، سكلوبروينات حلقية في خطوة واحدة .



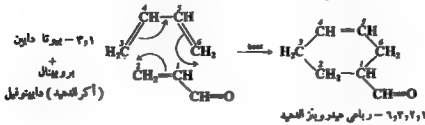
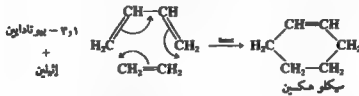
٢،١ - ثنائي ثنائي سكلوبروتان
(واحد من عدة نواتج) .

وتحدث الديمرة الحرارية في خطوات ، خاصة مع الفلوروكينات ، من خلال وسيط ثنائي الفلور .



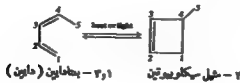
وسيط ثنائي الفلور أكثر ثباتاً

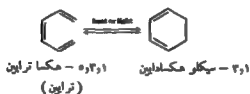
(ب) (٢ + ٢) (تفاعل ديالز - ألدو) . يتكون السكلو ممكن من دايون مزدوج ومن ألكين . والألكينات العطرية ، وهي تسمى دايونوليدات ، لها مجموعات جذابة للألكترونات على ذرات الكربون غير المبلطة .



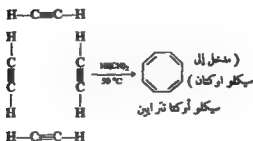
٣ - التفاعلات الكهروضوئية :

تعتبر هذه التفاعلات تحليق داخل جزئي البوليينات

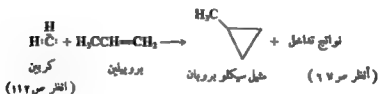




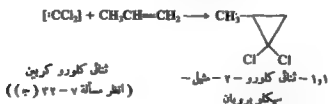
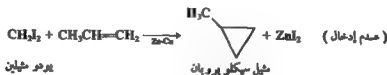
٤ - البلمرة الرباعية للأسيان :



٥ - إضافة الكربين إلى الألكينات :



ويمكن نقل مجموعة الميثاين مباشرة من خليط الكاف ، سيكة $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Zn}-\text{C} \rightarrow$ إلى الألكين دون أن تتولد كوسيط .

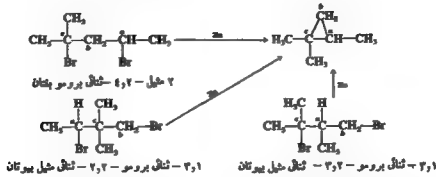


مسألة ٩ - ٥ ما هي المركبات ثنائية الهالوجين التي يمكن استخدامها لتحضير ٢,١,١ - ثلاثي سيكلو بروبان من طريق تفاعل فروند .

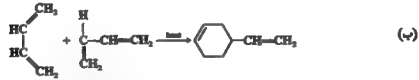
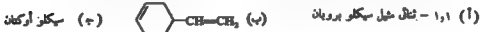
• تختلف كل رابطة $\text{C}-\text{C}$ في الحلقة



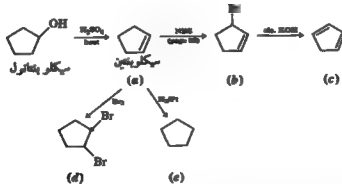
من غيرها ، وبذلك يمكن تكوين الحلقة باستخدام ثلاثة مواد ابتدائية مختلفة .



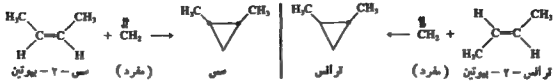
مسألة ٩ - اذكر تخطيطاً للمركبات الحلقية الأليفاتية التالية ، من مركبات لا حلقية دون استخدام تفاعل فريدمان .



مسألة ٩ - ٧ مهبطا بالسيكلو بنتانول ، وضع التفاعلات والكواشف اللازمة لتحضير (أ) سيكلوبنتين . (ب) ٢ - برومو سيكلوبنتان ، (ج) ٣,١ - ثنائي ميثيل سيكلوبنتان (د) ثنائي برومو سيكلوبنتين ، (هـ) سيكلو بنتان .



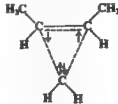
مسألة ٩ - ٨ (أ) استخدم المتفاعلات التالية لتخليق إضافة الكربون ذات التفرعة الفراغية . (ب) اقترح ميكانيكية لإضافة (i) الكربون المفرد ، (ii) الكربون الثلاثي ، إلى الألكينات



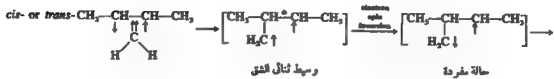
صي أو ترانس - ٢ - بيوتين + $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ ← خليط من صي وترانس - ٢,١ - ثنائي ميثيل سيكلو بروبان .
(ثلاثية)

• (أ) بما أن المادة المتفاعلة صي ← ناتج صي ، ووترانس ← ترانس ، فإن إضافة الكربين المفرد تكون ذات نوعية فراغية ، بينما تكون إضافة الكربين الثلاثي غير نوعية .

(ب) (١) تزدهج الكاتيونات π في الألكين مع زوج الإلكترونات غير المزدوجة في الكربين المفرد ، بطريقة مناسبة لتكوين رابطتين سيجما في نفس الوقت ، والحالة الانتقالية هي :



(٢) عند إضافة الكربين الثلاثي لا تكون الإلكترونات متوافقة ، وتتابع الخطوات كما يلي :

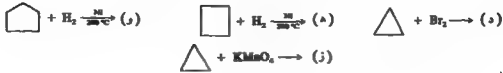


٢,١ - ثنائي ميثيل سيكلو بروبان .

وقبل أن يقوم الوسيط ثنائي الشق بتكوين الرابطة الثالثة ، تتغير الحركة المنزلية لأحد الإلكترونات ، ويحتاج هذا إلى وقت .
كأن السباح بالقدرة أن الحرك حول الرابطة المزدوجة C=C ، ويؤدي إلى تكوين خليط من أيسومرات الصي وترانس .

مسألة ٩ - أكل المتفاعلات التالية :





• تلك الألكينات الحلقية من الناحية الكيميائية مثل الألكينات



• تحت هذه الظروف ، تقطع الحلقة الثلاثية المحترقة . $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ج)

(د) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. ومرة أخرى تقطع الحلقة الثلاثية (هـ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. تقطع الحلقة الرباعية المحترقة ، ولكن الأمر يحتاج إلى درجة حرارة أعلى من حالة (ج) . (و) لا يحدث تفاعل . الحلقة الخماسية ليس بها توتر . (ز) لا يحدث تفاعل . وحتى الحلقات المتفرعة تكون ثابتة تجاه الأكسدة .

مسألة ٩-١٠ حرارة الاحتراق لكل وحدة $-\text{CH}_2-$ في الألكانات وفي السيكلوبنتان وفي المركبات ذات الحلقات الأكبر هي حوالي $690 \text{ kcal mol}^{-2}$ ، بينما تكون هذه القيمة 697 ، 686 لكل من السيكلوبروبان والسيكلوبنتان على الترتيب . فسر هذه المعلومات .

• كلما ارتفعت حرارة الاحتراق ، زاد عدم ثبات المادة (مسألة ٩-١٠) . وتكون هذه القيمة أعلى ما يمكن للسيكلوبروبان نظراً لأن حلقة أكثر الحلقات توتراً . وعلى ذلك السيكلوبيوتان ، وهو أقل توتراً من السيكلوبروبان ، ولكنه أكثر توتراً من السيكلوبنتان . وبجميع السيكلو الكانات الأخرى لها تقريباً نفس القيمة مثل الألكانات ، لأنها تظهر نسبياً من التوتر .

مسألة ٩-١١ يصعب تخليق السيكلو الكانات التي تحتوي على أكثر من ست ذرات من الكربون من طريق إقبال الحلقة في تفاعل داخل جزيئي ، ولكنها رغماً من ذلك تكون ثابتة . ومن ناحية أخرى ، يمكن تخليق السيكلو بروبانات بهذه الطريقة بالرغم من أنها أقل السيكلو الكانات ثباتاً . هل هذه الحلقات متبرعمة متضاربة ؟ فسر ذلك .

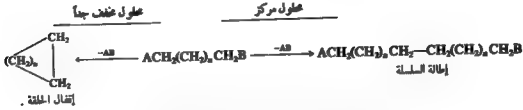
• لا . تعتمد سهولة تحضير السيكلو الكانات بإقبال الحلقة الداخل - جزيئي ، على كل من ثبات الحلقة ، واحتمال تقارب طرفي السلسلة لتكوين رابطة كربون - كربون تؤدي إلى إقبال الحلقة . ويكون هذا الاحتمال أكبر ما يمكن بالنسبة لحلقات الصغيرة ، ويقبل بزيادة حجم الحلقة . ويمكن تلخيص هذا الأمر المشترك لكل من ثبات الحلقة وحامل الإحتمالية فيما يلي (تأمل الأرقام حجم الحلقات) .

إحتمالية إقبال الحلقة	$4 < 8 < 7 < 6 < 5 < 4 < 3$
الثبات الحراري	$4 < 8 < 7 < 6 < 5 < 4 < 3$
سهولة التخليق	$9 < 8 < 7 < 6 < 5 < 4 < 3$

وتوضيح الحسنة المرتفعة للسيكلو بروبان ، أن حامل الإحتمالية يفوق عدم ثبات الحلقة . وبالنسبة للحلقات التي تحتوي على أكثر من ست ذرات من الكربون ، يتفوق حامل الإحتمالية على حامل ثبات الحلقة .

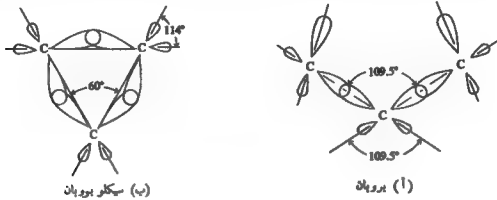
مسألة ٩-١٢ كيف تفسر أن تكوين الحلقات التي بها أكثر من ست ذرات من الكربون ، من طريق التخليق الداخل جزيئي ، يتم مع تركيز بالغ الانخفاض (طريقة زيغلر Ziegler method) .

• يمكن للسلاسل أن تتفاعل كذلك بطريقة بين جزيئية لتصل سلاسل أطول . وعلى الرغم من أن التفاعلات الداخل جزيئية تكون عادة أسرع من التفاعلات بين الجزيئية ، فإن السكس صحيح مع تفاعل السلاسل التي يؤدي إلى تكوين حلقات بها أكثر من ست ذرات من الكربون - ويمكن جعل هذا التفاعل الجانبي والتي ينشأ عن الاصطدامات بين السلاسل المتطرفة ، أقل ما يمكن بإجراء التفاعل في محاليل مخففة جداً .



مسألة ٩-١٣ كيف تفسر توتر الحلقة في مركب السيكلو بروبان ، في ضوء تماثل الأوربتالات .

• تتكون أقوى الروابط الكيميائية بأكبر تماثل بين الأوربتالات القوية . ويتحقق أقصى تماثل بالنسبة لروابط سيما ، عندما تواجه الأوربتالات بعضها على طول محور الرابطة كما في شكل ٩-٢ (أ) . ولا يمكن أن يؤدي هذا النوع من التماثل في حالة السيكلو بروبان ، إلى إقتال الحلقة ، لأن سجين الكربون من نوع sp^3 ، يستعمل أن تكون زوايا الروابط 109.5° ، ولهذا يجب أن يكون التماثل خارج نطاق محور الرابطة ، ليعطي رابطة متجهة كما في شكل ٩-٢ ب .



شكل ٩-٢

والثقليل من توتر الزاوية ، فإن أوربتالات ذرات الكربون المكونة للحلقة ، تتجه مزيداً من صفات p حل حين تتصف الروابط الخارجية ، وهي في هذه الحالة لروابط $C-H$ مزيداً من صفات s . وتساعد الزيادة من صفات p حل التقليل من الزاوية المتوترة ، في حين تؤدي الزيادة من صفات s إلى اتساع الزاوية . وتؤدي القيمة الواقعية للمشاهدة لزاوية الرابطة $H-C-H$ ، وهي 114° ، هذا الاقتراح . ومن الواضح أن هناك سيوداً من التهجين الخالص sp ، sp^2 ، sp^3 ، وشبه حالة السيكلو بروبان هذا الوضع وإن كانت أقل وضوحاً .

٩-٢ الأشكال الفراغية للسيكلو الكانات : CONFORMATIONS OF CYCLOALKANES

يحفظ السيكلو هكسان بالزوايا وبأوجه sp^3 ، وتبيناً 109.5° من طريق أنيماجه وذلك بدلا من بقائه مستوي (الشكل المستوي تكون زواياها الداخلية 120°) والشكلان اللذان يطرانان هما « المقعد » ، وهو الأكثر ثباتاً ، « والزورق » ، وهو الأقل ثباتاً . ويصير « الزورق الملتوى » شكلاً فراغياً أقل ثباتاً من المقعد بحوال 17 k cal/mol ، ولكنه يكون أكثر ثباتاً من الزورق . ويكون الزورق الملتوى من الزورق بتصريك الروابط الرأسية المسماة « صاري الم » « Flappole » ، واحدة إلى اثنين ، والأخرى إلى اليسار . أنظر شكل ٩-٣ .

مسألة ٩-١٤ حل ضوء التفاعلات التي يتم فيها التحف ، فسر السبب في أن (أ) شكل المقعد اللذان أكثر ثباتاً من الشكل اللذان ، الزورق (ب) الشكل اللذان ، الزورق الملتوى ، أكثر ثباتاً من الشكل اللذان ، الزورق .

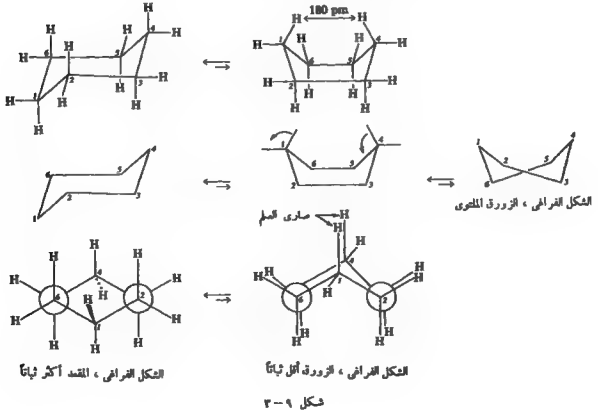
• (أ) ذرات الهيدروجين التي تقع على جانب الزورق والمتصلة بذرات الكربون C^2-C^3 ، C^3-C^4 ، تحذف كل منها الأخرى (وهذا النوع من التوتر يعرف باسم الالتواء المحوري *torsional*) وينشأ توتر إضافي من تزامن ذرات هيدروجين صارى العلم المتصلة بذرات الكربون C^1 ، C^4 كما في شكل ٩-٣. (هذا مثال لتوتر الفراشي). أما في شكل المقعد ، فتتكون جميع ذرات الهيدروجين مترعة (غير متطابقة) كما أن روابط الكربون $C-C$ في شكل المقعد تكون من النوع جوفى. (انظر C^1-C^2 ، C^3-C^4 في تراكيب إسقاط نيومان).

(ب) التوتر الزورق يقلل من وجود ذرات الهيدروجين الجاتية في أوضاع فراغية متطابقة (الحسوف) ، كما أنه يقلل من ازدحام ذرات هيدروجين صارى العلم .

مسألة ٩-١٠ علل ما يأتي : (أ) بالرغم من أن الزوايا الداخلية الثابتة لروابط السيكلو بنتان المسوى قياسها 109° ، فإنه في أى لحظة من اللحظات تخرج واحدة من ذرات الكربون الخمس عن المستوى . (ب) ذرات الكربون في السيكلو بيوتان ليست في مستوى واحد .

• (أ) السيكلوبنتان المسوى ، توجد به خمسة أزواج من ذرات الهيدروجين المقسوة ، وبذلك يكون به قدر كبير من توتر الالتواء المحوري . ويقل هذا التوتر في مقابل بعض الزوايا ، وذلك بخروج مجموعة CH_2 عن مستوى الحلقة (شكل ٩-١). ولا يكون هذا الالتواء ثابتاً ، ولكنه يتبدل حول الحلقة .

(ب) توتر الالتواء المحوري الناتج عن تحسوف أربعة أزواج من الهيدروجين يسبب حدوث الالتواء في الحلقة . والسيكلو بيوتان عبارة عن غليظ متزن من شكلين فراشين متكافئين غير متساويين (شكل ٩-٥) .





شکل ۹-۱

١ - الروابط الرأسية والاعشوائية : Axial and Equatorial Bonds

وعندما يتغير الشكل الفراغي، المقصد، إلى مقعد آخر، فإن هذا يؤدي إلى تغير الروابط الرأسية المتوسطة على هيئة خطوط متتالية في شكل ٦-٩ (ج) إلى روابط استوائية في شكل ٦-٩ (د). وبالمثل، تصبح الروابط الاسطوانية في شكل ٦-٩ (ج)، روابط رأسية في شكل ٦-٩ (د).



(أ) الروابط الاسعرالية

(ب) الروابط الرأسية

(a)

(7)

Me(c) (و) مٹیل سپکلو هکسان

(۵) مثیل سیکلو هیکسان $\text{Me}(n)$

شکل ۹-۶

٧ - السيكلو هكسانات أحادية الاستبدال :

عند استبدال الهيدروجين بمجموعة ميثيل CH_3 ، يتكون شكلان فراغيان مختلفان من نوع المقعد ، في شكل ٩-٦ (أ) تكون مجموعة CH_3 رأسية ، وفي شكل ٩-٦ (ب) ، تكون CH_3 استوائية . ويصير الشكل الفراغي السيكلو هكسان الذي تكون فيه مجموعة CH_3 رأسية هو الشكل الأقل ثباتاً ، وتزيد طاقته بمقدار $٧,٥ \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ويمكن تفسير هذا الفرق في الطاقة بطريقتين :

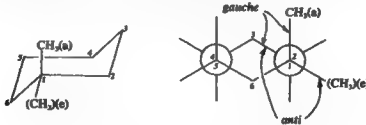
التأثير الرأسى الثلاثى - ١,٣ : (الأثر العابر الحلقى) : 1,3-Diaxial interactions (transannular effect) :

المجموعة الرأسية CH_3 في شكل ٩-٦ (أ) تكون أقرب إلى ذرتي الهيدروجين الرأسيتين أكثر من قرب المجموعة الاستوائية CH_3 من ذرات الهيدروجين المجاورة في شكل ٩-٦ (ب) . ولتوضيح الفراغ الناتج من التأثير الرأسى الثلاثى - ١,٣ بين CH_3 و H يبلغ لكل مجموعة $٣,٧٥ \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وتبلغ قيمة الكلية $٧,٥ \text{ kJ mol}^{-1}$.

تأثير جوشى للأمتلاك 'Gauche interaction' (شكل ٩-٧) . مجموعة الميثيل الرأسية المتصلة بذرة الكربون C^1 تأثير جوشى متبادل مع الرابطة $\text{C}^2 - \text{C}^3$ في الحلقية . وتبلغ قيمة تأثير جوشى الواحد كذلك $٣,٧٥ \text{ kJ mol}^{-1}$ ، ويكون الفرق في الطاقة لإثنين معاً $٧,٥ \text{ kJ mol}^{-1}$ ، وتكون مجموعة الميثيل الاستوائية الموضوعة داخل أقواس $(\text{CH}_3)_i$ وضع مضاد لرابطة $\text{C}^2 - \text{C}^3$ في الحلقية .

وبصفة عامة ، يفضل أى مستبدل أن يوضع الوضع الاستوائى الأقل ازدحاماً عن أن يوضع الوضع الرأسى الأكثر ازدحاماً .

مسألة ٩-١٦ (أ) ارسم أشكال المقعد الفراغية المختلفة للأزواج التالية من مركبات ثنائى ميثيل - سيكلو هكسان : (i) صى - وقرائى - ٢,١ ؛ (ii) صى - وقرائى - ٣,١ ؛ (iii) صى وقرائى - ٤,١ . (ب) قارن بين ثبات الأشكال الفراغية الأكثر ثباتاً لكل زوج من الأيسومرات المحتملة . (ج) عين أى من أيسومرات ثنائى ميثيل سيكلو هكسان هو الكبير .



١,٢ - ثنائى ميثيل سيكلو هكسان

شكل ٩-٧

• أفضل الطرق لتحديد ما إذا كانت المجموعات في وضع صى أو وقرائى عند استخدام أشكال المقعد الفراغية ، هى أن ننظر إلى المجموعات الرأسية .

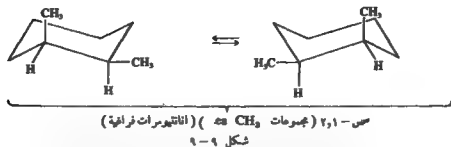
(أ) (i) بالنسبة للأيسومر - ٢,١ ، بما أن إحدى الروابط الرأسية طولية ، والأخرى سفلية فهما وقرائى ، (شكل ٩-٨) وتكون الروابط الاستوائية هى الأخرى وقرائى ، رغم أن هذا لا يوضح من التركيب . أما في الأيسومر - ٢,١ صى ، فإن كلا من ذرة الهيدروجين H ومجموعة الميثيل CH_3 تكونان في وضع وقرائى بالنسبة لبعضهما (شكل ٩-٩) .



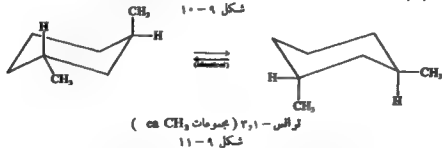
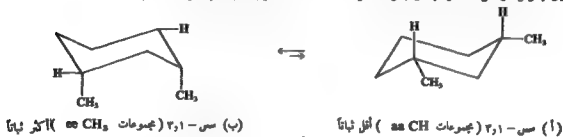
قرائى - ٢,١ (مجموعات CH_3 ee) أكثر ثباتاً

قرائى - ٢,١ (مجموعات CH_3 aa) أقل ثباتاً

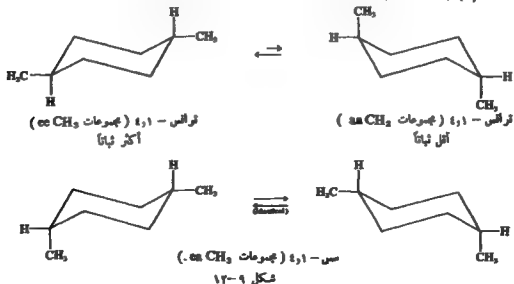
شكل ٩-٨



(ii) بالنسبة لأيسومر - ٢,١ ، فإن كلا الرابطين الرأسيتين حلوتان (أو سطليتان) وهما صس (شكل ٩-١٠) . أما في الشكل الفراغي الأكثر ثباتاً (شكل ٩-١٠ (أ)) ، فإن كلا من مجموعتي الخيل CH_3 تكون في الوضع الاستوائي ، وفي أيسومر الترانس ، تكون إحدى مجموعات CH_3 رأسية ، والأخرى استوائية (شكل ٩-١١) .



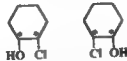
(iii) بالنسبة لأيسومر - ١,٤ ، تكون الروابط الرأسية في اتجاهين متضادين ، وهما ترانس (شكل ٩-١٢) .



- (ب) بما أن المستبدل في وضع (e) يكون أكثر ثباتاً من المستبدل في وضع (a) ، فإنه في كل حالة يكون فيها الأيسومر محبباً على مجموعات CH_3 في وضع (ee) ، يكون أكثر ثباتاً من الأيسومر المحبب على مجموعات CH_3 في وضع (ea) .
 (i) تترافس < سس < تترافس (ii) سس < تترافس (iii) تترافس < سس
 (ج) أفضل الطرق لاعتبار وجود الكيرالية في المركبات العطرية هي اعتبار التراكيب المسطحة كما في مسألة ٩-٤ (a) تترافس - ٢,١ ، وتترافس - ٢,١ هي الأيسومرات الكيرالية .

مسألة ٩-١٧ اذكر الأسباب التي تختار على أساسها أيسومرات ثنائي مثيل سيكلو هكسان الموضحة في الأشكال من ٩-٨ إلى ٩-١٢ ؛ والتي توجد على هيئة : (أ) زوج من أناتتيومرات الهبة الفراغية ، ويوجد كل منها في شكل فراغي واحد ؛ (ب) زوج من الدياستيريومرات الفراغية ؛ (ج) زوج من أناتتيومرات الهبة الفراغية ويوجد كل منها كزوج من الدياستيريومرات الفراغية ؛ (د) شكل فراغي واحد ، (هـ) زوج من الأشكال الفراغية الأناطتيومرية .

- (أ) تترافس - ٢,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان عبارة عن كيرال ، ويوجد على هيئة أناتتيومرين ، وكل أناتتيومر عبارة عن (ee) وله شكل فراغي واحد .
 (ب) كل من سس - ٢,١ - ، وتترافس - ٤,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان له ديستيريومرين فراغيين أحدهما ثابت وهو (ee) والآخر غير ثابت (ea) وليس لـ (ea) أيسومرات هيئة فراغية .
 (ج) تترافس - ٢,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان عبارة عن صورة راسمية من زوجين من أناتتيومرات الهبة ، وكل أناتتيومر له (ee) و (ea) من الدياستيريومرات الفراغية .
 (د) سس - ٤,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان لا يحصى على ذرة كربون كيرالية ، وله شكل فراغي مفرد (ee) فقط .
 (هـ) سس - ٢,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان له شكلان فراغيان (ee) وهما صورتان مرآتيتان مديمتا التماثل .
 مسألة ٩-١٨ أكبب التراكيب المسطحة للأيسومرات القسوتية لمركب سس - ٢ - كلورو سيكلو هكسانول . وضع ذرات الكربون الكيرالية .



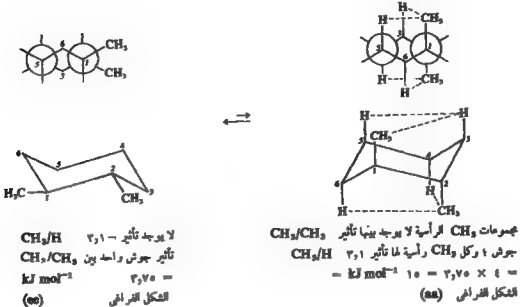
• هذا المركب ليس ميزو ، لأن ذرتي الكربون الكيراليتين مختلفتان ، ويوجد أناتتيومران كما هو موضح على اليسار .

مسألة ٩-١٩ استخدم التأثير الفراسي - ٢,١ وتأثير جوش إذا لزم الأمر - لإيجاد الفرق في الطاقة بين كل من (أ) سس وتترافس - ٢,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان ، (ب) (ee) تترافس - ٢,١ ، (ea) تترافس - ٢,١ - ثنائي مثيل سيكلو هكسان .

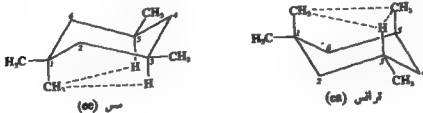
• يفصل كل تأثير - ٢,١ بين CH_3/H ، وكل تأثير جوش بين CH_3/CH_3 ، نوع من عدم الثبات على الجزئية ، تبلغ قيمته $٣,٧٥ \text{ kJ mol}^{-1}$.

(أ) بالنسبة لأيسومر - ٢,١ - سس (شكل ٩-١٠) فإن الشكل التفرافي الأكثر ثباتاً يحصى على مجموعات CH_3 (ee) ، وذلك لا يوجد به التأثير الفراسي - ٢,١ . لذا أيسومر التترافس ، يخرج مجموعات المثلثية في وضع (ea) ، وتقع مجموعة CH_3 الرأسية تحت تأثيرين - ٢,١ من نوع CH_3/H ، مما يفسر وجود $٢ (٣,٧٥) = ٧,٥ \text{ kJ mol}^{-1}$ من عدم الثبات. ويكون أيسومر السس أكثر ثباتاً من أيسومر التترافس بمقدار $٧,٥ \text{ kJ mol}^{-1}$.

(ب) انظر شكل ٩-١٣ ؛ (ee) أكثر ثباتاً من (aa) بفصل $10,0 - 3,7 = 11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$.



ملاحظة ٩-٧٠ وجد عملياً أن الفرق في الطاقة بين أيسومرات سس-، وترانس- ١,٢,٣,٤- رباعي ميثيل- سيكلو هكسان هو $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. قارن هذه القيمة بالقيمة المحسوبة على أساس أن تأثير $3,1$ - CH_3/H الرأسى يساوى $3,7$ ، $10 = 3,7 \times 3$.
لكل من CH_3/CH_3 ، H/CH_3 على الترتيب . عت في الاعتبار الأشكال القرانية الأكثر ثباتاً فقط .



انظر شكل ٩-١٤ . سس (ss) به $7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ من طاقة التوتر الناتجة من تأثيرى $3,1$ - CH_3/H . ترانس (aa) به $12,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ، $10,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ من واحدة CH_3/CH_3 ، $7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ من التين CH_3/H . والفرق $10,0 - 7,0 = 3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ يتشبه جيداً مع القيمة السلبية وتقرباً $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ملاحظة ٩-٧١ أذكر تركيب الشكل القراني المفضل لكل من (أ) ترانس- ١- إيثيل- ٢- أيسوبروبيل سيكلو هكسان ، (ب) سس- ٢- كلورو- سس- ٤- كلورو سيكلو هكسيل كلوريد .

• (أ) أيسومر $3,1$ - ترانس مبادرة من (aa) ؛ والمجموعة الأكبر حجباً في هذه الحالة ، وهى مجموعة الأيسوبروبيل ، تكون استوائية ، في حين أن المجموعة الأصغر وهى مجموعة الإيثيل تكون رأسية . انظر شكل ٩-١٥ (أ) .
(ب) انظر شكل ٩-١٥ (ب) .



شكل ٩ - ١٥

مسألة ٩ - ٢٢ إذا أردت أن تبين المداخلات التسمية لتفاعل ذرة بروم رأسية وأخرى استوائية في استبدال S_N2 ، فهل تستطيع أن تقرر (أ) سوروترانس - ١ - ميثيل - ٤ - برومو سيكلو هكسان ؟ (ب) سيس - وترانس - ١ - بروتيل (الكل) - ٤ - برومو سيكلو هكسان ؟ (ج) سيس - ٢،٣ - ثنائي ميثيل - سيس - ١ - برومو سيكلو هكسان ، وسيس - ٢،٣ - ثنائي ميثيل - ترانس - ١ - برومو سيكلو هكسان ؟

• (أ) المبدلات ترانس عبارة عن (ee) ومبدلات سيس تكون (ee). وعلى الرغم من أن مجموعة CH_3 أضخم ولها أولوية في وضع (e) عن ذرة البروم Br ، إلا أن الفرق في هذه الأولوية صغير، ويوجد عدد كبير من الجزئيات بها Br في وضع (e) و CH_3 في وضع (e). ولا توجد هناك لحظة تحتوي فيها الأشكال الفراغية حل Br في وضع (e) فقط. وينبغي حل ذلك أن هذه الأيسومرات لا تصلح لاستخدامها في هذا الغرض.

(ب) مجموعة البروتيل الثلاثية نفسها، لا توجد إلا في وضع (e)، وتفصل ذرة البروم في جميع جزئيات أيسومر سيس، حل وجه التقريب، إلى اتخاذ وضع (e) في حين توجد ذرة البروم في وضع (e) في جميع جزئيات أيسومر ترانس. ويمكن استخدام هذه الأيسومرات لأن مجموعة البروتيل الثلاثية «تجمد» الأشكال الفراغية، وتمنع الوصول المتبادل.

(ج) توجد مجموعات سيس - ٣،٤ - ثنائي الميثيل في وضع (ee) كلية، لتجنب تأثير - ٢،١ الكيرين بين مجموعتي الميثيل (CH_3/CH_3) ، لو أنهما اتخذتا وضع (ee)؛ وتجنب مجموعات الميثيل سيس تجهد الشكل الفراغي. وعندما تكون Br المتصلة بذرة الكربون C^1 في وضع سيس يكون وضعها (e) وعندما تكون ترانس، يكون وضعها (e). ويمكن استخدام هذه الأيسومرات.

مسألة ٩ - ٢٣ يميز التركيب المسمى المركب سيس - ٢،١ - ثنائي ميثيل سيكلو هكسان، وهو يميز بوجود مستوى تناظر (مسألة ٩ - ٤). (أ) حل شكل المقعد الفراغي لا كيرال ؟ (ب) لماذا كان هذا الأيسومر عديم النشاط البصري ؟

• (أ) لا. (ب) الشكلان الفراغيان المتكونان بالتصوّل السريع المتبادل، عبارة عن صور مرآتية عديمة النشاط (شكل ٩ - ٩). واثانويومرات الأشكال الفراغية الناتجة تكون صور راسمية عديمة النشاط البصري.

مسألة ٩ - ٢٤ حل المركبات التالية تامة ؟





• (أ) لا . فرائس - سيكلو هكسين تركيب شديد التوتر ، ولا يمكن وصل المجموعة $C-C \equiv C-C$ الفرائس بحيز من ذرتين من الكربون . وتعتبر الفرائس سيكلو الهكسات ثابتة إذا كانت حلقاتها تتكون من ثلث ذرات كا في (د) أو أكثر . (ب) لا . السيكلو الهكسات التي تتكون من أقل من ثلث ذرات تكون شديدة التوتر . وتطرح الرابطة الثلاثية وجود أربع ذرات من الكربون $C-C \equiv C-C$ في نفس المستوى ، ولا يمكن وصلها بذرتين إنشائيتين من الكربون ، ويمكن حل ذلك بأربع ذرات كا في (د) . (هـ) لا . لا يمكن بحري أن يحصر حل رابطة ثنائية متصلة بذرة كربون في رأس سير (ذرة كربون مشتركة في ثلاثة جوانب أو أكثر من جوانب الحلقات) إذا كان هناك حل الأقل ، ذرة كربون واحدة في كل مجر وكانت حلط الماير ليست كبيرة . ولا يمكن لذرة الكربون التي في رأس المجر ، والذرات الثلاث الأخرى المتصلة بها ، أن تتخذ التركيب المعوى اللازم لذرة الكربون المهجنة sp^3 . وتعرف حلط التامة بقاعدة بريجت ، 'Bredt's rule' (و) نعم . هذا المركب موجود ، لأن أحد الماير ليس به ذرة كربون ويمكن للذرات الكربون التي في رأس المجر ، أن تستخدم أوربتالات sp^3 المهجنة لتكوين روابط سيجما المستوية لثلاثة الزوايا . (ز) نعم . المركبات التي تحتوي حل ذرة كربون تصل بين حلقتين متصليتين (وتسمى سيران 'spiranes') معروفة بالنسبة لجميع أسجام الحلقات . ويجب أن تكون الحلقتان في مستوى متعامد مع بعضهما .



(ح) لا . لا يمكن إدراج الحلقات الثلاثية والسادسة معاً حل حية فرائس لأن ذلك سؤدي إلى التوتر الشديد .

٩ - تفسير تفاعلات الإنساقفة الحلقية ذات الخطوة الواحدة بنظرية الأوربتالات الجزيئية : قواعد وودوارد هوفمان

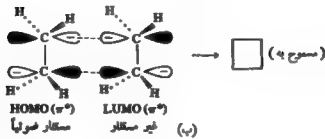
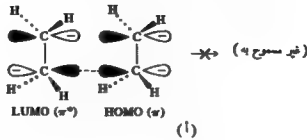
MOLECULAR-ORBITAL INTERPRETATION OF CONCERTED CYCLOADDITION REACTIONS :: WOODWARD - HOFFMANN RULES

التفاعلات الجزيئية

INTERMOLECULAR REACTIONS

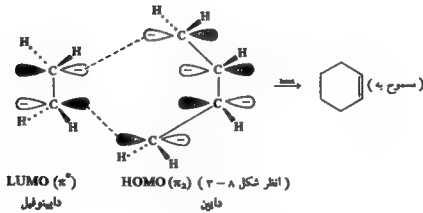
تنص حلط القواعد حل أن التفاعلات تسري فقط عندما تتحد كل التفاعلات بين أعلى أوربتال π جزيئي مشغول (HOMO) المنضامة الثانية بحيث (انظر أشكال ٩-١٦ ، ٩-١٧ ، ٩-١٨) يتداخل أقصى الموجب (المطل) فقط ، مع نفس موجب (مطل) آخر ، ويتداخل نفس سالب (غير مطلق) مع نفس سالب آخر فقط (غير مطلق) . ونحن تأخذ في الاعتبار فقط الأوربتالات القريبة البترية التي تكون الأوربتالات الجزيئية ، لأنها تتداخل لتكوين رابطتي σ جديتين ، وتسمى مركباً حلقياً .

١- ديمرة الأليلين (٢+٢) إلى السيكلوبوتان . يمكن تصوير الموقف في غياب الضوء فوق البنفسجي كا في شكل ٩-١٦ (أ) . ويسبب التشعيع بالضوء البنفسجي انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ (شكل ٨-٢) ، وهذا يسود تشارك الأوربتال المناسب للتداخل (شكل ٩-١٦ (ب)) .



شكل ٩-١٦

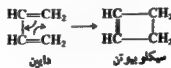
٢ - تقابل ديوار - ألدو (٢ + ٢) . أنظر شكل ٩-١٧ .

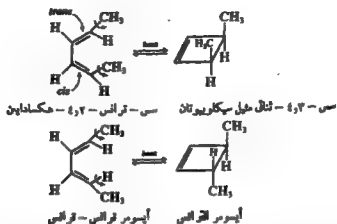


شكل ٩-١٧

التفاعلات الحلقية الكهربية (داخل جزئية)

في التفاعلات الحلقية الكهربية البوليانات المزدوجة اللاحلقية ، يتم هذه رابطة ثنائية ، وتكون رابطة أحادية بين ذرات الكربون الطرفيين لتكوين حلقة .

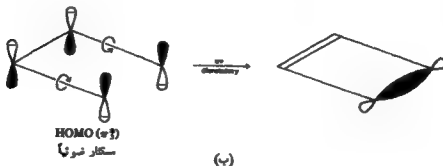
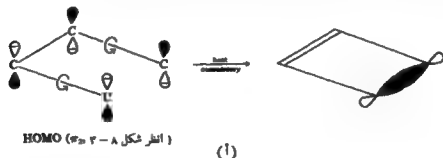




ولكن تصف هذه التوجه الفراغية ، تدور ذرتا الكربون الطرفيتان 90° في نفس الاتجاه ، فيما يسمى بالحركة الدورانية متصلة الاتجاه 'conrotatory motion' ، وعندما تدور هذه الذرات في اتجاهات متضادة (واحدة في اتجاه عقارب الساعة ، والأخرى في عكس اتجاه عقارب الساعة) ، يسمى هذا الدوران بالدوران المعاكس 'disrotatory' .

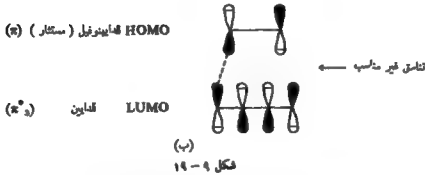
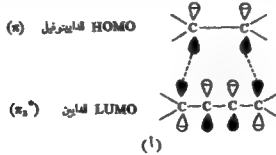
وتسمح قاعدة وودوارد - هولان بإجراء التمييز المناسب للتكديبات الفراغية ، وهي تنص عل : يجب أن يخطط في الاعتبار تماثل الأوربتال بالنسبة للأوربتال الجزيئي المفقول في أعلى طاقة (HOMO) ، ويبحث الدوران ليسمح بالتداخل بين نصين متطابقين (أو غير متطابقين) من أوربتال p لتكوين رابطة σ به إمادة التجميع .

ويحتاج HOMO لتفاعل الحارارى بهذ ذك ، إلى حركة دورانية متصلة الاتجاه (شكل ٩-١٨ أ) . وبسبب التشتيع حركة دورانية معاكسة ، باستقامة الإلكترون من $\pi \rightarrow \pi^*$ التي يسمح الآن HOMO (شكل ٩-١٨ ب) .

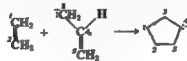


شكل ٩-١٨

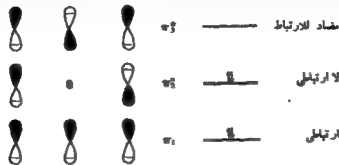
مسألة ٩-٢٥ عند تطبيق قاعدة وود وارد - هوفمان على تقابل دياز - ألدز (١) هل يمكن التوصل إلى نفس الاستنتاج إذا قارنا أصل أورتال جزئي مشغول في الهايبترويل مع أقل أورتال جزئي غير مشغول في الهايبترويل ؟ (ب) هل يكون التفاعل ممبلا بالضوء ؟
 • (١) نعم . انظر شكل ٩-١٩ (أ) .
 • (ب) لا . انظر شكل ٩-١٩ (ب) .



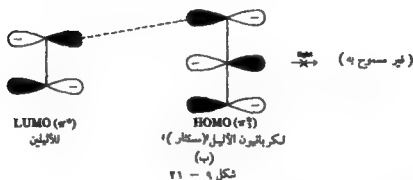
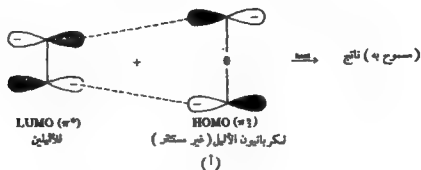
مسألة ٩ - ٢٦ استخدم قاعدة وود وارد - هوفمان لتتنبأ بإمكانية حدوث التفاعل التالي حرارياً أو ضوئياً كيميائياً ؟



ستعتمد الطاقة للأوربتالات الجزيئية لنظام π في كربائيون الأليل ، التي تبين توزيع الإلكترونات π الأربعة (٢ من رابطة π الثنائية ، و ٢ غير مرتبطين) موضحة في شكل ٩-٢٠ . ويستخدم 0 كلما وجدت نقطة فراغ (مقعدة) في إحدى الفترات . والتفاعل المسموح به يحدث حرارياً كما هو موضح في شكل ٩-٢١ (أ) . بينما يمنع التفاعل الضوئي (شكل ٩-٢١ (ب)) .

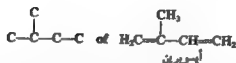


شكل ٩-٢٠



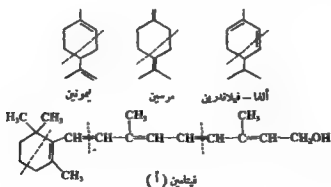
٩ - ٥ التربينات وقاعدة الأيسوبرين

المبكل الكربوني

هو الوحدة التركيبية لكثير من المركبات الموجودة في الطبيعة ، ومن بينها التربينات التي تصنف بالصيغة العامة $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$

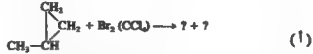
مسألة ٩ - ٧ استخرج وحدات الأيسوبرين في التربينات ، يوتين ، مرسين ، وألفا - فيلاندين وفي فيتلين (١) الموضحة فيما يلي :

• الخطوط المتقطعة في التركيب المبينة تفصل وحدات الأيسوبرين

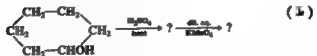
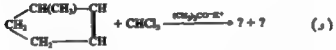


مسائل إضافية

مسألة ٩ - ٢٨ أكتب الصيغ التركيبية للمركبات المتوقعة مكان علامة الاستفهام ؟ ، وبين الكيمياء الفراغية كلما لزم الأمر ، وعمل تكون النواتج



(هـ) مثل (د) ولكن مع إضافة O_2 ؟



• (أ) تصنيف ذرات البروم إلى كل من الرايينين الأحمدين دير المتكافئين I ، II في المركب



اصلي ناشرين أحدهما $(\pm)\text{-CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ ، بكسر الراجعة (I) والثاني بكسر الراجعة (II) .



(ج) تحصل في الطور السائل على CH_2 المفردة ، التي تتصل في إضافة H_2 . ويصلي ترانس - ٢ - بيرولين ترانس - ٢,١ - ثنائي مثيل سيكلوبروبيل .



(د) تصمم بعض مجموعات الكربون المفردة CH_2 المتكونة في أول الأمر ، مع جزيئات الغاز الجليل ، وتصل إلى الثلاثية



التي تصنف بلا نوعية فراغية . وعلى سس - ٢ - يوتيرون عالياً من سس وترانس - ٢,١ - ثنائي ميثيل سيكلو بروبان :



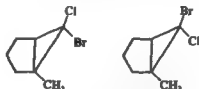
(هـ) الأكسجين O_2 مثل ثنائي ، وهو يتحد مع الكربينات الثلاثية ، تاركاً الأستات المفردة لتتفاعل مع سس - ٢ - يوتيرون ، محطية سس - ٢,١ - ثنائي ميثيل سيكلو بروبان .



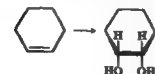
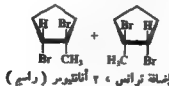
(و)

يضيف ثنائي كلورو كربين (انظر ص ١٧٥) بطريقة سس ، إلى الرابطة الثلاثية $\text{C} \equiv \text{C}$ ولكن إما سس ، أو ترانس بالنسبة لمجموعة الميثيل Me .

(ز) يفتقد CClBr_2 أيون يروميد Br^- ، وهو مجموعة تاركة أفضل من Cl^- ، ليعطي : ClBrC ، التي تصنف بعد ذلك بحيث يكون Cl أو Br في وضع سس بالنسبة لمجموعة CH_3 .



(ح)



(ط)

يفتقد السيكلوهكسانول الماء ، ليعطي سيكلوهكسين الذي يعطي جليكول ميثو من طريق إضافة مجموع OH بطريقة إضافة سس .

مسألة ٩ - ٢٩ حل مايلي : (أ) يتكون كربين بنزع الحيفس المألوجين من CHCl_3 ، وليس من كلوريدات الميثيل أو الأثيل أو د - بروميد ، (ب) يوجد كل من سس - ٢,١ - ، وترانس - ٢,١ - ثنائي (البيوتيل الثلاثي) - سيكلوهكسان حل أشكال القيد القرائي ، ولكن أيسومراتها المتصمية ، ترانس - ٢,١ - ، وسس - ٢,١ - ، ليست كذلك .

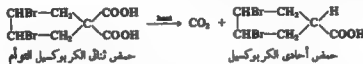
(أ) يتكون الكربين من CHCl_3 ، لأن ذرات الكلور الثلاث شديدة السالبية تجذب هذا المركب حصصياً بدرجة كافية تسمح بنزع البروتون منه بواسطة قاعدة . أما المركب CH_3Cl فلا توجد به إلا ذرة كلور واحدة وهو أقل حصصية بكثير . وتكوين الكربين عبارة عن إزالة - الهالوجين HCl من نفس ذرة الكربون ، ولا يحدث هذا مع كلوريدات الأثيل أو البروبيل ، لأن البروتونات يسحب لإزالتها من ذرات الكربون بدلاً لتكوين الكينات .

(ب) توجد كل من مركبات صس - ٣،١ ، وترانس - ١،١ على هيئة للمعد ، وذلك لثبات أشكالها الفراغية (ee) ، في حين أن ترانس - ٣،١ ، وصس - ١،١ تكون (ee) . ومجموعة البيوتيل الثلاثية الرأسية عديدة الثبات ، ولذلك يكون الشكل الفراغي للزورق المقلد في الوضع المشابه للوضع (ee) (شكل ٩ - ٢٢) أكثر ثباتاً من شكل المقلد العكسي .



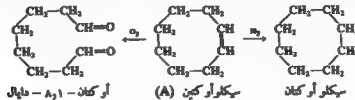
الزورق المقلد
يقلل الاضطراب من تأثيرات الحسوف وصاري الملم

مسألة ٩ - ٣٠ بين الأشكال الفراغية وتراكيب المركبات من A إلى D . (أ) يختلط أيسومران A ، B صيغتهما C_9H_{14} في أن أحدهما يصيب جزيئاً من الهيدروجين ، في حين يضيف الآخر جزيئين . ويصل التحلل الأوزوني للمركب A ناتجاً واحداً فقط هو $\text{O} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{CH} = \text{O}$ ، بينما يطي نفس التفاعل مع جزيء واحد من المركب B جزيئين من $\text{CH}_2 = \text{O}$ ، وجزيئاً واحداً من $\text{O} = \text{CH}(\text{CH}_2)_4 \text{CH} = \text{O}$. (ب) أيسومران فراغيان C ، D لحض ٤،٣ - ثنائي بروموسيكلوهكسان - ١،٢ - ثنائي كربوكسيليك يدخلان في تفاعل نزع مجموعة الكربوكسيل الموضوح :

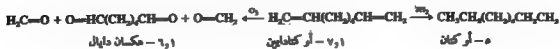


ويصل C نوعاً واحداً من أحافض أساسى الكربوكسيل في حين يصل D اثنين من تلك الأحافض .

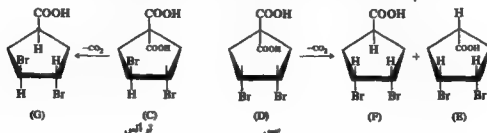
(أ) لكلا المركبين موقعان غير مشعين (انظر مسألة ٦ - ٣٧) . ويمص B جزيئين من الهيدروجين وتوجد به رابطتان مستعتان . كذلك يمص A جزيئاً واحداً من الهيدروجين ، ويوجد على هيئة حلقة وبه رابطة ثنائية ، وهو سيكلوالكين . ولا يستطيع A وهو سيكلوالكين إلا أن يكون ناتجاً واحداً فقط من ثنائي الكربونيل بالتحلل الأوزوني .



وبما أن جزيئاً واحداً من B يصل ثلاثة جزيئات كربونيلية ، فإنه يجب أن يكون داين وليس الكين .

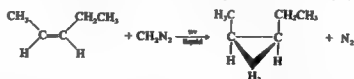


(ب) ذرات البروم في الحفص ثلاث الكربوكسليك قد تكون من أو ترانس. وتؤدي إزالة مجموعة الكربوكسيل من أيومر الحفص إلى تكوين ناتجين أيسومرين تكون ذرات البروم فيها إما من (E) أو ترانس (F) بالنسبة لمجموعة COOH وليسومر الحفص هو (D). وتوجد في الحفص أحادي الكربوكسيليك (G) المتكون من (C) ، (أيومر ترانس) ذرة بروم واحدة من ، والأخرى ترانس بالنسبة لمجموعة COOH وهناك أيومر واحد فقط .

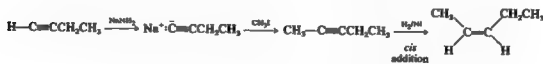


مسألة ٩-١١ اذكر الخطوات الأساسية لتفاعلات والكواليف اللازمة لتخليق مايل مستخدماً مركبات لاهلجية يصل عدد ذرات الكربون فيها إلى أربع ذرات وكذلك أية كواليف غير عضوية لازمة : (أ) من ١ - ميثيل - ٢ - إيثيل سيكلوبروبان ؛ (ب) ترانس - ١,١ - ثنائي كلورو - ٢ - إيثيل - ٣ - بروم سيكلوبروبان ؛ (ج) ٤ - سيانوسيكلوهكسين ؛ (د) بروموسيكلو يوتان .

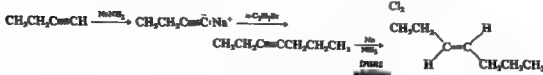
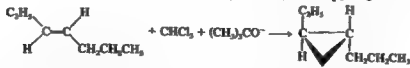
• (أ) يحضر من سيكلوبروبان ثنائي الاستبدال بالإضافة ذات النوعية الفراغية للكرين المفرد إلى من ٢ - بيتين .



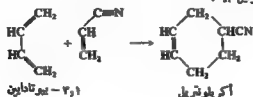
وفصل تحضير الألكين ذو الذرات الخمس من الكربون ، من ١ - يوتانين ، وهو مركب من أربع ذرات من الكربون .



(ب) أحف ثنائي كلورو كرين إلى ترانس - ٢ - بيتين ، الذي يتكون من ١ - يوتانين .



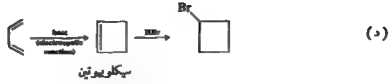
(ج) أفضل طرق تحضير السيكلوهكسينات هو تفاعل ديلز - ألد . وتعتبر مجموعة CN مجموعة جاذبة للإلكترونات قوية ، وهي عندما تتصل بمجموعة C = C تجعلها داييتريل جيد .



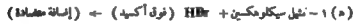
(تفاعل ديلز - ألد)

٣,١ - يوتانين

أكريلونتريل



مسألة ٩ - ٣٣ اكيب التراكييب المسعوية الشفطات الحلقية المتكونة في التفاعلات التالية ، ثم اذكر صفاتها الكيميائية الفراخية



هدية النشاط الضوئي

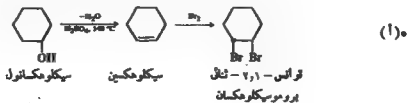
عدم النشاط الضوئي

(لاحظ أنه في غياب الحواجز الكيرالية ، تغطي المادة المتفاعلة هدية

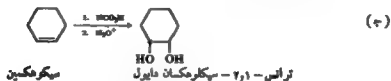
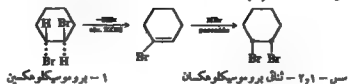
النشاط الضوئي نواتج هدية النشاط الضوئي كذلك)



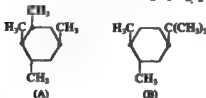
مسألة ٩ - ٣٣ استعمل سيكلوهكسانول وأنى كواشف غير حفزية ، لتخليق (أ) ثنائي برومو سيكلوهكسان ، (ب) سي - ٢,١ - ثنائي برومو سيكلوهكسان ، (ج) ثنائي برومو سيكلوهكسان دايرل .



(ب) انظر مسألة ٩-٢٢ (أ).

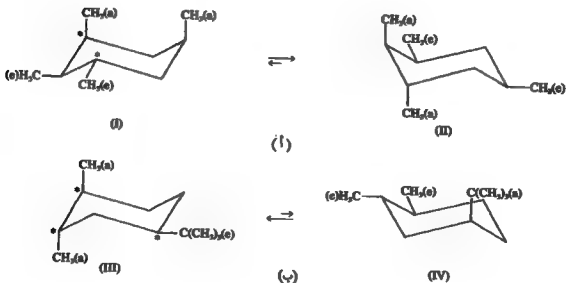


مسألة ٩-٢٤ إذا أخذنا في الاعتبار مركبي السيكلوهكسان :



(أ) وضح ما إذا كانت هذه المركبات كيرالية ، ثم ادرس أشكال المقعد الفراغية الممكنة ؛ (ب) اشرح أي من هذه الأشكال هو الأكثر ثباتاً .

(أ) كلا المركبين كيرال . وتوضح المراكز الكيرالية بترتيبها بنسبة في شكل ٩-٢٢ . ولتعيين الأشكال الفراغية (a) ، (b) يجب أن يؤخذ في الاعتبار أزواج من الجسومات ، وشال ذلك ٢١-٢٢-٢٢-٢٢ هو (aa) وهكذا . (انظر مسألة ٩-١٦) .



شكل ٢٢-٩

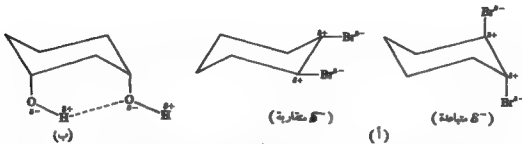
(ب) كما هو موضح في شكل ٩-٢٣ (أ) ، يوجد بكل من الأشكال الفراغية I ، II المركب A ، مجموعتها شيل في وضع (a) ومجموعتها شيل في وضع (e) . وتوجد مجموعتها الخليل (a) في الشكل الفراغي I على نفس الجانب من الحلقة وهي تقع تحت التأثير الرأسى - CH_3/CH_3 - ٢٠١-٢٠٢. ويظهر الشكل الفراغي II هو الأكثر ثباتاً ، لأن مجموعتي الخليل (a) فيه ، توجد أن على جانبيين متضادين من الحلقة ، ولا يبديان توتراً فراغياً كبيراً .

والتيوتر الفراغي في مركب B ، الناتج من مجموعتي الخليل (a) ومن مجموعة البيوتيل المثلث (e) في الشكل الفراغي III ، أقل من التوتير الناتج من مجموعة بيوتيل ثلاثي واحدة في وضع (a) واثان من مجموعات الخليل (e) كما في حالة الشكل الفراغي IV ، وبذلك يكون IV أقل ثباتاً .

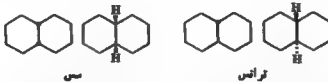
مسألة ٩-٣٥ كيف تملل الاضطرابات الطارئة في المواد التالية ، التي تكون أشكالها الفراغية المشتتة على مجموعتين وأسيجين ، أكثر ثباتاً من تلك التي تشتمل على مجموعتين استوائيتين : (أ) ترانس - ٢٠١-٢٠٢ ثنائي برومو - سيكلوهكسان ، في المذيبات اللاقطية ، يوجد بنسبة ٥٠٪ على هيئة الشكل الفراغي (aa) ، ولكن الشكل الفراغي (ee) يعتبر هو المفضل في المذيبات القطبية . (ب) سس - ٢٠١-٢٠٢ سيكلوهكسان دايول في رابع كلوريد الكربون ، كما يبين من قياسات الأشعة تحت الحمراء ، يوجد في الشكل الفراغي (aa) .

هـ (١) تسبب ذرات البروم الاستوائيتين في حدوث بعض تناثر القطب - قطب ، وهي تميل إلى تقليل ثبات الشكل الفراغي (ee) . ومع ذلك فإن جزيئات المذيب القطبية تحيط بذرات البروم ، وتقلل بذلك من تأثير الأقطاب الثنائية ، ويصبح الشكل الفراغي (ee) هو المفضل من الوجهة الفراغية وهو السائد . انظر شكل ٩-٢٤ (أ) .

(ب) تؤدي الرابطة الهيدروجينية إلى ثبات مجموعتي OH ، (aa) وهي تعوض كثيراً من الأثر المقلل لثبات الناتج عن تأثير - ٢٠١-٢٠٢ .

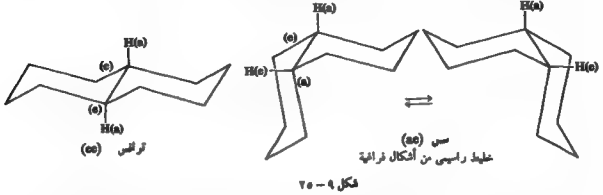


مسألة ٩-٣٦ يشتمل الديكاليين $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ ، على حلقى سيكلوهكسان متطعين ، تشتركان فيما بينهما في ذرتي كربون (جانب مشترك) . والديكاليين أبوسمرات سس ، وترانس ، وهي تختلف في هيئتها حول هاتين الذرتين المشتركين كما هو موضح فيما يلي . ارسم الأشكال الفراغية لجميع التركيبية .



هـ يمكن اختيار إحدى الحلقيتين كأنها مستبدل - ٢٠١ بالنسبة للحلقة الأخرى . وفي حالة أبوسمرات ترانس ، لا يوجد إلا الشكل الفراغي (ee) المجلد المسوح به تركيبياً ، وكما يوضح في شكل ٩-٣٥ ، تشير الروابط الرأسية ١٨٠° بعيداً عن بعضها ، ولا يمكن تكوين

مجر بأربع ذرات فقط من الكربون لاستكمال الحلقة الثانية . وانسلاخ الخليطين في وضع سس عبارة عن (ee) . ويمكن الروابط أن تلحقى لتعكس أوضاع (a) ، (e) ممايسع بتكوين أشكال فراغية أنانتوميرية .



مسألة ٩-٣٧ : فسر الحقائق التالية عل ضوء تركيب السيكلوبروبان (١) ذرات الهيدروجين في السيكلوبروبان أكثر حضية من حيلاتها في البروبان ، (ب) ذرة الكلور في كلورو سيكلوبروبان أقل نشاطاً تجاه استبدالات S_N1 ، S_N2 من ذرة الكلور في $CH_3CHClCH_3$.

٥ (أ) روابط $C-H$ الخارجية في السيكلوبروبان بها صفة a أكثر من الألكان . وكلما زادت صفة a في رابطة $C-H$ زادت حضية ذرة الهيدروجين . (ب) رابطة $C-Cl$ في الكلورو سيكلوبروبان بها أيضاً صفة a أكثر مما يقلل من نشاط ذرة الكلور . تذكر أن كلوريدات ثنائييل غاملة في تفاعلات S_N1 ، S_N2 ، وتكون طاقه الأيون R^+ المتكون أثناء تفاعل S_N1 حالة جيداً ، وذلك لأن ذرة الكربون عليها أن تستخدم أوربتالات p هجينة التي تحتاج إلى زاوية رابطة قدرها 120° . ويكون لوتر الزاوية لايون R^+ أكبر عدداً (120° إلى 160°) من مثيله في حالة السيكلوبروبان (109° إلى 120°) .

مسألة ٩-٣٨ : استخدم اعتبارات كية وكيفية التمييز بين (أ) سيكلوهكسان وسيكلوهكسين و٣،١-سيكلوهكساديين ، (ب) سيكلوبروبان ، وبروبين .

٥ (أ) لايزيل السيكلوهكسان لون البروم في رابع كلوريد الكربون . وانصاف الهيدروجين المقاس كياً ، هو ٢ مول بالنسبة لمول واحد من الدياين ، ومول إلى مول في حالة السيكلوالكين .

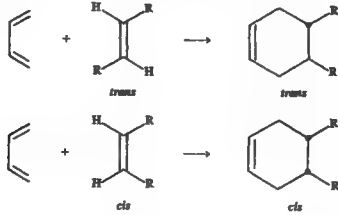
(ب) يشبه السيكلوبروبان الألكينات والألكانات، ولكنه يختلف عن السيكلوالكانات الأخرى في لوائته لون البروم ببطء ، وكذلك في إضافته للهيدروجين ، وتفاعله بسهولة مع حفص الكبريتيك ومع ذلك فهو يشبه السيكلوالكانات الأخرى ، ويختلف عن المركبات ذات الروابط للضعفة في أنه لايزيل لون برمنجنات البوتاسيوم المائية .

مسألة ٩-٣٩ : يمكن مايمكن توفقه فيما يتعلق بتجارب المجموعات الفسفة ، فإن حرارة اشتراق سس - ٣،١ - ثنائي مثيل سيكلوبيوتان أقل من حيلتها بالنسبة لأيسور القراس ، فسر ذلك .

٥ بما أن حرارة اشتراق أيسور لىس هي الأصفر ، فإنه يعتبر أكثر ثباتاً . وحل ضوء الأشكال الفراغية (انظر مسألة ٩-١٥ (ب)) ، يكون لأيسور سس - ٣،١ - شكلان فراغيان ، أحدهما (ee) وهو الأكثر ثباتاً ، وثانيهما (ea) وهو الأقل ثباتاً . ولا يوجد إلا شكل فراغي واحد لأيسور قراسي - ٣،١ - وهو (ee) ، وسس (ee) أكثر ثباتاً من قراسي (ea) .

مسألة ٩-٤٠ : ما الذي تستنتجه غامساً بالكيمياء الفراغية لتفاضل ديلز - ألدو من شكل ٩-٢٦ .

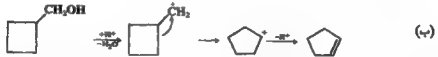
• يحفظ الناتج ، وهو سيكلوهكسين بالكيفية الفراغية للداينوتيل . وتتمشى هذه الحقيقة مع الميكانيكية المباشرة ذات الخطوة الواحدة .



شكل ٩ - ٧٦

مسألة ٩ - ٤١ : (١) اذكر تركيب الناتج الرئيس A ، وصيغته C_5H_8 الذي يتكون عند نزع الماء من سيكلو - يوتيل ميثانول ، وعند حرقه ، يتحول A إلى سيكلوبنتان . (ب) قدم ميكانيكية لهذا التفاعل .

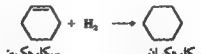
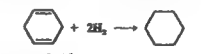
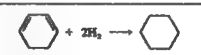
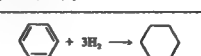
• (١) مركب A هو السيكلوبنتين الذي يعطي السيكلوبنتان عند حرقه .



جاءت أحد جوانب الحلقة بحمولا أيون RCH_2^+ الذي يجرى حل حلقة رباعية متوترة ، إلى أيون آخر أكثر ثباتاً R_2CH^+ ، يجرى حل حلقة خماسية محالية من التوتر .

• عند حساب السمود الأول في جدول ١٠-١ ، نفترض أنه في غياب التأثير المشترك للأروماتيات ، فإن كل رابطة ثنائية يجب أن تسلم بمقدار $119,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ في حرارة المنفجة لكليّة المركب ΔH_f° ، وذلك لأن هذا المقدار هو ΔH_f° لرابطة الثنائية المنزلة (في السيكلوهكسين) . وإذا وجد لي فارق بين هذه القيمة المحسوبة ΔH_f° وبين القيمة المشاهدة ، فإن هذا الفارق يكون طاقة الازدواج (الرين) (س ٣٠) . وبما أن ΔH_f° لمركب ٣,١-سيكلوهكساداين تقل بمقدار $7,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ من مثيلها لمركب ١,٤-سيكلوهكساداين ، فإن الازدواج يؤدي إلى ثبات أيسر - ٣,١ .

جدول ١٠-١

طاقة الرنين (الازدواج) kJ mol^{-1}	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ المشاهدة	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$ المحسوبة	
	$119,6-$		 سيكلوهكسين + سيكلوهكسان
صفر	$239,2-$	$(119,6-) \times 2$ $239,2=-$	 ١,٤-سيكلوهكساداين
٧,٥	$231,7-$	$(119,6-) \times 2$ $239,2=-$	 ٣,١-سيكلوهكساداين
١٥٠,٤	$208,4-$	$(119,6-) \times 3$ $358,8=-$	 بنزين

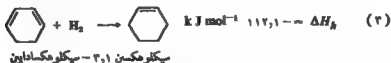
(أ) يجب أن يسك ٣,١-سيكلوهكساداين مسك الرنين المتوحي ، وتكون حرارة احتراقه $\Delta H_c^\circ = -358,8$. وبما أن حرارة الاحتراق المشاهدة للبنزين هي $-208,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ فإن البنزين ليس ٣,١-سيكلوهكساداين ، وفي حقيقة الأمر ، هذا المركب الأثير ليس له وجود .

(ب) أنظر جدول ١٠-١

مسألة ١٠-٣ (أ) استخدم درجات الاحتراق المبينة في مسألة ١٠-٧ الهدرجة الكاملة لكل من السيكلوهكسين ، و ٣,١-سيكلوهكساداين ، والبنزين ، في حساب ΔH_f° لإضافة جزئه واحد من الهيدروجين إلى (١) ٣,١-سيكلوهكساداين ، (٢) بنزين .

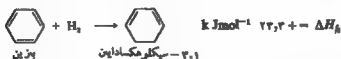
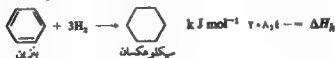
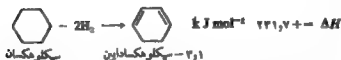
(ب) ما الذي نستطيعه من هذه القيم بالنسبة لحمل إضافة مول واحد من الهيدروجين إلى هذه المركبات الثلاثة ؟ (ليس من الضروري أن تصق ΔH_f° لأي خطوة في تعامل ملصق ΔH_f° لهذه الخطوة ، ومع هذا فإنه في هذه الحالات التي نحن بصددنا ، تصق ΔH_f° لتفاعل مباشرة مع ΔH_f° .) حل يمكن عزل سيكلوهكساداين وسيكلوهكسين بالدرجة المتسك فيها للبنزين ؟
• تكتب معادلات التفاعل بطريقة تسمح بأن يعطى حاصل جمها الجبري ، المادة المتفاعلة والناتج والاتجاهي المتطرية .

(١) (i) اجمع التفاعلين (١) ، (٢) :



لاحظ أن تفاعل (١) يشمل نزاع الهيدروجين (عكس المدرجة) وتكون فيه علامة ΔH موجبة .

(ii) اجمع التفاعلين التاليين :



(ب) التفاعل ذو القيمة السالبة الأقل لدرجة المدرجة ΔH هو التفاعل الأكثر طرداً للحرارة ، وهو في هذه الحالة أيضاً يكون أسرعها في المعدل . ويمكن ترتيب السهولة التي يضاف بها مول واحد من الهيدروجين كما يلي :



(ج) لا . عندما يتحول جزيء واحد من البزين إلى البنالين ، يستمر استزال البنالين بواسطة جزيئين آخرين من الهيدروجين حتى يتحول إلى السيكلوهكسان ، قبل أن تتفاعل بقية جزيئات البزين الأخرى . وإذا تفاعل مول واحد من كل من البزين والهيدروجين فإن الناتج يتكون من $\frac{1}{3}$ مول من السيكلوهكسان ، و $\frac{2}{3}$ مول من البزين غير المتفاعل .

مسألة ١٠ - ٤ حرارة استراق البزين المشاهدة (ΔH) هي $3301,6 \text{ k J mol}^{-1}$ ويمكن حساب القيم النظرية للبزين بإضافة القيم التي تساهم بها كل رابطة ، والتي نحصل عليها عملياً من المركبات الأخرى ، وهذه القيم هي ($492,0 \text{ k J mol}^{-1}$) لرابطة $\text{C}=\text{C}$ ، $209,3 \text{ k J mol}^{-1}$ لرابطة $\text{C}-\text{C}$ ، $220,9 \text{ k J mol}^{-1}$ لرابطة $\text{C}-\text{H}$. استخدم هذه البيانات لحساب حرارة استراق البزين ، ثم بين الفرق بين هذه القيمة ، والقيمة التجريبية . قارن هذا الفرق بالفرق الناتج من حرارة المدرجة .

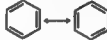
• بحسب مساهمة كل رابطة ، ثم تجميع بالنسبة للجزء

$k J mol^{-1}$	$1300.4 - =$	$(220.9 -) 1 = C-H$
$k J mol^{-1}$	$618.9 - =$	$(20.3 -) 2 = C-C$
$k J mol^{-1}$	$1477.0 - =$	$(192.0 -) 2 = C=C$
$k J mol^{-1}$	$740.138 - =$	ΔH_c انحراف البنزين = حاصل الجمع
$k J mol^{-1}$	$720.19 - =$	القيمة التجريبية
$k J mol^{-1}$	$100.7 - =$	الفرق

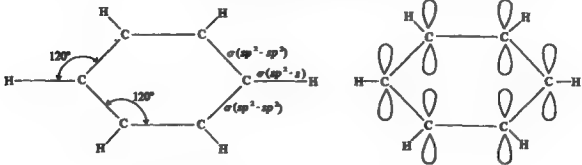
وهذا الفرق هو طاقة الرنين للبنزين . ويتم الحصول على نفس النتيجة من ΔH_f (مسألة ١٠-٢) .

مسألة ١٠-٥ • كيف يمكن تفسير تركيب البنزين بواسطة (أ) الرنين ، (ب) صورة الأوربتالات (ج) نظرية الأوربتال الجزيئية ؟

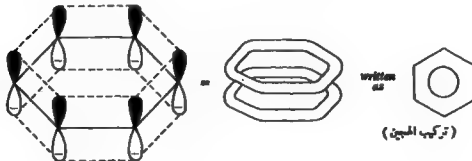
• (أ) البنزين جزيء من شكلين متكافئين في الطاقة (كيكولا) يتطلعان فقط في مواقع الروابط التالية :



(ب) كل ذرة كربون عبارة عن ذرة مهجنة sp^2 وترتبط بروابط سيجما بالذرات الكربونية وبذرة هيدروجين واحدة (شكل ١٠-١) ، وتكون الروابط سيجما هذه هيكل الجزيء . ويتبقى لكل ذرة كربون إلكترون واحد في أوربتال p المتعامد على مستوى الحلقة . وتتداخل أوربتالات p بالتساوي مع كل من أوربتالات p المجاورة لتتكون نظام π مواز للحلقة ، ويشغل حيزاً فوقها وتحتها (شكل ١٠-٢) . وترتبط الكربونات p البقية في نظام π مع كل ذرات الكربون البقية ، وتصبح بذلك غير محددة المكان ، مما يفسر ثبات الجزيء وطاقة الرنين الكبيرة للحلقات الأروماتية .



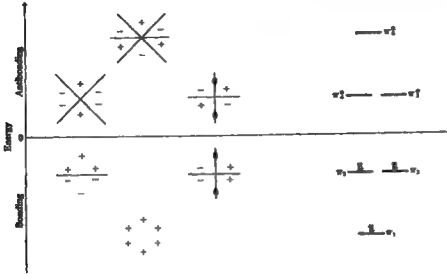
شكل ١٠-١



شكل ١٠-٢

(تركيب المصين)

(ج) تتعامل أوربتالات p القارية الست المذكورة في جزء (ب) لتكون ستة أوربتالات π جزيئية ، وهي موضحة في شكل ١٠ - ٣ التي يعطي الملاحظات المفصولة العليا (قارن شكل ٨ - ٣ للبيوتاديين) . وبما أن جزيء البنزين سطي الشكل ، فإن الموجبات الناتجة التي تغطي السطحات الألكترونية تكون حلقية هي الأخرى ويصبح لها مستويات فراغ (حقة) موضحة على هيئة خطوط ، بدلا من نقط فراغ . أنظر مسألة ٩ - ٢٦ ليبان أهمية العلاقة ٥ . وتعدا الكروونات p الست أوربتالات الارتباط الجزيئية الثلاث ، مما يفسر ثبات البنزين .



شكل ١٠ - ٣

وأنواع غير العادية البنزين ، والتي تعرف في مجموعها باسم الخواص الأروماتية هي :

١ - السبات الجسوري :

٢ - قابلية الاستبدال بدلا من : قابلية الإضافة مع الكواشف القلوية مثل HNO_3 ، H_2SO_4 ، Br_2 . وفي هذه التفاعلات يتم الاحتفاظ بالحلقة للشبكة كما هي .

٣ - مقاومة الأكسدة بواسطة برمنجنات البوتاسيوم المائية أو حمض النتريك وبجميع عوامل الأكسدة الأخرى فيها هذا المواد المؤكسدة القوية .

٤ - سطي طيفاً قريناً للتموي للفضي فريداً في نوحه (أنظر ص ٢٠٠) .

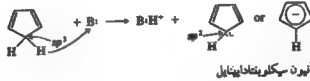
١٠ - ٢ الأروماتية وقاعدة هوكل AROMATICITY AND HUCKEL'S RULE

تنص قاعدة هوكل (١٩٣١) للأروماتية على أنه إذا كان عدد إلكترونات π يساوي $2 + 4n$ ، حيث n تساوي صفر أو عدداً صحيحاً ، فإن النظام يكون أروماتياً . وتطبق هذه القاعدة على مركبات الكربون أحادية الحلقة ، التي يكون للذرات الكربون فيها القدرة على تهجين sp^2 لتوفر أوربتال p لتكوين ارتباط π المتبد . وتعد هذه القاعدة كذلك لتشمل للمركبات غير متجانسة الحلقة غير المشبعة ، وكذلك للمركبات ذات الحلقات للتعج ولابد أن تقع جميع الذرات المساهمة في ارتباط π على نفس المستوى ، كما أن هذا النظام قد يكون أحد الأيونات .

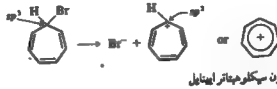
وأعداد الإلكترونات التي تتشعب مع قاعدة هوكل هي ٢ (٥ = صفر) ، ٦ (٥ = ١) ، ١٠ (٥ = ٢) ، ١٤ (٥ = ٣) ، ١٨ (٥ = ٤) وهكذا ، والكثيرين به ستة إلكترونات .

مسألة ١٠-٢ - فسر الأروماتية المشاهدة في : (أ) أنيون ٣،١ - سيكلونبتاديينيل ، وليس ٣،١ - سيكلونبتاديين ، (ب) كاتيون ٣،١ - سيكلوميتاترايينيل ، وليس ٣،١ - سيكلوميتاترايين ، (ج) كاتيون سيكلوبروبينيل ، (د) المركبات غير متجانسة الحلقة ، الفيرول والفيريدين .

٥ (أ) ٣،١ - سيكلونبتاديين به ذرة كربون مهجنة sp^3 مما يجعل التفاعل الحلقى لأوربتالات p غير ممكن . وعند إزالة H^+ من هذه الذرة ، يتبقى كربينون تكون فيه ذرة الكربون مهجنة sp^2 ، وبها أوربتال p يستطيع أن يتداخل ليسبق نظام π حلقى . وعند إضافة إلكترونات π الأربعة من الرابطتين التابعتين إلى الإلكترونين غير المرتبطين ، يكون المبعوض ستة إلكترونات π ويصبح الأنيون أروماتياً .

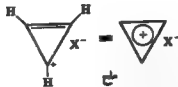


(ب) بالرغم من أن الرباين به ستة إلكترونات p من ثلاث روابط ثنائية ، إلا أن وجود ذرة الكربون الوحيدة المهجنة sp^3 يمنع التفاعل الحلقى لأوربتالات p .



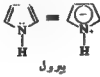
ويصبح تكوين أيون الكربونيم ، كما هو موضح أعلاه ، يحدث التفاعل الحلقى لأوربتالات p مع كل ذرة كربون ، وفي وجود ستة إلكترونات π ، يصبح الكاتيون أروماتياً .

(ج) كاتيون السيكلوبروبينيل به إلكترون π ، و ٥ = صفر .



وتتصف الأيونات في أجزاء (أ) ، (ب) ، (ج) بأنها نشطة ، ولكنها أكثر ثباتاً من الأيونات اللاحقية المقابلة لها في التركيب .

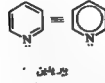
(د) تعد قاعدة هوكل إلى المركبات الحلقية غير المتجانسة كالتالي :



يورول
(٦ إلكترونات π ، ويساهم إلكترونات غير مرتبطة من N في تداخل نظام π)



فيوران
(٦ إلكترونات π ، ولا يشارك إلا إلكترونات من O في نظام π)



بيردين
(٦ إلكترونات π ، ولا يشارك زوج الإلكترونات غير المرتبط على ذرة N في تداخل π)

لاحظ أن جزيئات ثنائية القطبية تنشأ من اليورول والفيوران ، وذلك بسبب عدم تحيد مكان بعض إلكترونات الذرات الخاملة .

١٠ - ٢ مضادات الاروماتية

يطلق على الأستلاف الخلقية المسماة المعوية على روابط ثنائية مزدوجة ، والأقل ثباتاً من الأستلاف الاصلية غير المشبعة المقابلة لها ، اسم مضادات الاروماتية 'antiaromatic' وقد يتوافر في هذه المركبات العدد المناسب من الإلكترونات ، $4n$ من الإلكترونات π ، مثل $4n+2$ - سيكلوبنتا ديين ($n=1$) ، والذي يمكن أن نكتب له تركيبين مساهمين متكافئين ، ولكنه جزيء غير ثابت ومضاد للاروماتية . ويوضح من ذلك أن القشرة على كتابة التركيب المساهمة المتكافئة ، لا تكفي وحدها لتنبؤ بالثبات .

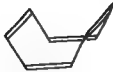


مسألة ١٠-٧ سيكلو وكتاترباين (C_6H_6) ، بخلاف البنزين ، مركب غير أروماتي ، وهو يزيل لون كلا من محاليل برمنجنات البوتاسيوم المائية المخففة ، والهيدروجين في رابع كلوريد الكربون ، وتبلغ حرارة استمراره المولية تجريبياً - $101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (أ) استعمل قاعدة هوكل لتفسير الفرق في الخواص الكيميائية بين كل من C_6H_6 والبنزين (ب) استعمل البيانات الكيميائية الحرارية للأكسدة في مسألة ١٠-٤ في حساب طاقة الرنين . (ج) قارن أطوال الروابط ، وشكل المركب مع ما يقابلها في البنزين .

(أ) المركب C_6H_6 ٩ ثمانية إلكترونات بدلاً من ستة ، وبما أنه غير أروماتي ، فهو يدخل في تعاطلات الإضافة .
(ب) حرارة الاستمرار المحسوبة هي :

kJ mol^{-1}	180.72	$=$	(22.9)	Δ	$\text{C}-\text{H}$	ثمانى روابط
kJ mol^{-1}	82.7	$=$	(7.3)	Δ	$\text{C}-\text{C}$	أربع روابط
kJ mol^{-1}	147.0	$=$	(2.0)	Δ	$\text{C}=\text{C}$	أربع روابط
kJ mol^{-1}	46.28	$=$				المجموع

والفرق بين - (46.28 - 101.5) kJ mol^{-1} ٥٤.٢٢ ، يمثل قيمة صغيرة لطاقة الرنين لامتصاص بالأروماتية .

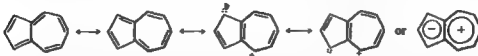


شكل ١٠-٤

(ج) بالرغم من أن الجزيء يحوى على 6 ($4n+2$) من الإلكترونات π فإنه ليس مضاداً للاروماتية لأنه بخلاف البنزين ، ليس مستويًا ولهذا الجزيء شكل فراغي يشبه هالبانو Tub (شكل ١٠-٤) ، وهو يختلف عن البنزين في أنه يمتلك أطوالاً نموذجية لكل من روابطه الأحادية وثنائية التبادلة .

مسألة ١٠-٨ المركب الأزرق الداكن المسمى أزلوين ($C_{10}H_6$) به حلقتان من خس وسبع ذرات متعججان معاً خلال ذرق كربون متجاورتين . وهذا المركب أروماتي وله عزم ازدواج محسوس قيمته 1.0 D . فسر ذلك .

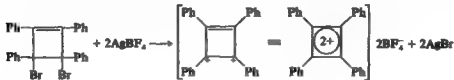
• يمكن كتابة الأزلوين على أنه يتكون من حلقتي سيكلوبنتادين وسيكلوهيتتراين متعججان معاً ، ولكن كلا منهما على حدة ليست أروماتية . ومع ذلك فإن بعض تراكيب المساعدة في الرنين ، تحصى على أنيون سيكلوبنتادايئنايل ، وكاتيون سيكلوهيتترايئنايل متعججان معاً ، مما يفسر خواصه الأروماتية وعزم الازدواج 1.0 D .



مسألة ١٠-٩ يستنتج تركيب المركبات التالية التي لا تلوب في الحلقات غير العطرية ولكنها تلوب في الحلقات العطرية ، ثم فسر ثباتها :
(١) مركب أحمر يتكون بفضائل ٢ مول من $AgBF_4$ مع واحد مول من $4,3,2,1$ - ديهي فليل - $4,3$ - ثنائي يرومو سيكلوبيوت - 1 - لين . (ب) مركب ثابت يتكون من تفاعل ٢ مول من البوتاسيوم مع واحد مول من $7,6,5,4,3,2,1$ - سيكلواوكا تترالين دون تصاعد الهيدروجين .

• تبين الخواص المتعلقة باللوكان أن هذه المركبات عبارة عن أملاح . وبين ثبات الأيونات المتصورة المتكونة ، أنها تتشبي مع قاعدة هوكل ، وأنها أروماتية .

(١) يتم التفاعل اثنين من Br^- بواسطة اثنين من أيونات النفضة Ag^+ لتكوين جزيئين من $AgBr$ وثنائي كاتيون ديهي فليل ، سيكلوبيوتينايل .



كاتيون أروماتي (٥ = ٥ صفر)

(ب) بما أن ذرة البوتاسيوم K^+ تنصرف كامل اختزال قوى ولم يتصاعد الهيدروجين ، فبقي ذلك أن ذرق بوتاسيوم تقومان بتوفير الكترونين لتكوين ثنائي كاتيون سيكلواوكا تترالينايل (شكل ١٠-٥) . وتتحصى هذه الحلقة المسعوية ذات الروابط غير المشبعة المزهوجة ، على عشرة الكترونات ، وهي بذلك تتشبي مع قاعدة هوكل ($5 = 5$) ، وتصبح أروماتية .



شكل ١٠-٥

١٠ - { التسمية

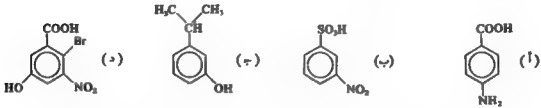
هناك بعض الأسماء الشائعة مثل الطولين $(C_6H_5CH_3)$ ، والزلايين $(C_6H_4(CH_3)_2)$ ، والفينول (C_6H_5OH) ، والأيلين $(C_6H_5NH_2)$ ، والبزلهيد (C_6H_5CHO) ، وحض البزويك (C_6H_5COOH) ، وحض بزئ سلفونيك $(C_6H_5SO_3H)$ ، وستايرين $(C_6H_5CH=CH_2)$ ، والسيتلين $(1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3)$.

وتجميع الأسماء للفتحة ، بين اسم المستبدل على هيئة مقطع يسبق كلمة النزين . ومن أمثلة ذلك ثروپنزين $(C_6H_5NO_2)$ ، وأليل بزئ $(C_6H_5CH_2CH_3)$ ، وفلوروبزئ (C_6H_5F) .

وهناك بعض مجموعات الأريل مثل $(Ar-)$ ، مثل C_6H_5- (أريل) ، $p-CH_2C_6H_4-$ (بارا - طولي) ، $(CH_3)_2C_6H_3-$ (زلايل) ، وبعض مجموعات الألكيل مثل $C_6H_5CH_2-$ (بزيل) ، $C_6H_5C_2H_4-$ (بزال) ، $C_6H_5C \equiv$ (بزو) $(C_6H_5)_2CH-$ (بزهديل) ، C_6H_5C- (تزيل) .

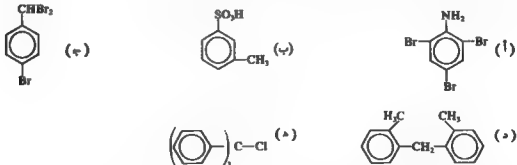
ويكون ترتيب التناقص في الأولوية المستبدلات الشائعة كما يلي : $COOH$ ، SO_3H ، CHO ، CN ، $OHC=O$ ، $R-NH_2$ ، NO_2 ، X ، أما بالنسبة لمستبدلات النزين الثنائية التي توجد بها مجموعة تعطي اسماً شائعاً ، فتستخدم أورثو (o-) وميتا (m-) ، وبارا (p-) لتعيين موضع المجموعة الثانية . وفيما عدا ذلك ، يتم تعيين مواقع المجموعات باستخدام أقل عدد من الأرقام .

مسألة ١٠ - ١٠ اذكر أسماء المركبات التالية :



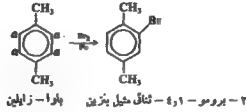
١٠ - (أ) حض بارا - أمينوبزويك . (ب) حض ميتا - ثروپنزين سلفونيك . (ج) ميتا - إيسوبرويل فينول .
(د) حض ٢ - برومو - ٢ - ثرو - ٥ - هيدروكسي بنزويك .

مسألة ١٠ - ١١ اذكر الصيغ التركيبية لكل من (أ) ١،٤،٢ - ثلاثي بروموأنيلين ، (ب) حض ميتا - طولوين سلفونيك ، (ج) بارا - بروموبنزال بروميد ، (د) ثنائي - لوفو - طولييل ميثان (هـ) كلوريد التريليل .

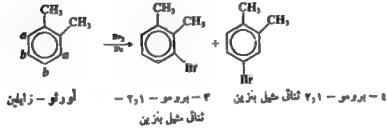


مسألة ١٠ - ١٢ أي من زلايلينات يسل (أ) وإسدا ، (ب) اتين ، (ج) ثلاثة من مشتقات أحادي البروم ؟ اذكر أسماء هذه للمشتقات (لا تستخدم الأرقام في وجود علامات لوفو وميتا ، وبارا) .

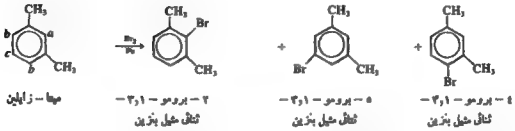
هـ (١) تمثل البرومة الأحادية لهاوا - زايلين مشتقاً واحداً من أحادي البروم ، وذلك لأن المواضع الأربعة المشار إليها بالحرف هـ ، متكافئة .



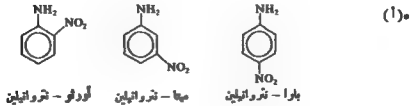
(ب) أورثو - زايلين به نوعان من المواضع مرقاة a ، b .



(ج) ميتا - زايلين به ثلاثة أنواع من المواضع a ، b ، c .



مسألة ١٠ - ١٣ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء كل أيسومرات (أ) نيتروايلين ، (ب) ثلاثي برومو بنزين ، (ج) أحماض ثنائي أمينو بنزويك (د) ثلاثي برومو كلورو بنزين .



(ب) (الحروف الموضحة تتصل في جزء (د)) .



- ٣,٧,١



- ٤,٧,١



- ٣,٧,١ - ثلاثي برومو بنزين

(ج) يمكن اشتقاق ستة أيسومرات من حمض ثلاثي أمينوزويك عند إدخال مجموعة الكربوكسيل COOH في كل من أورو - ، وميثا - ، وبارا - ثلاثي أمينوزين .



- ٥,٧



- ٣,٧



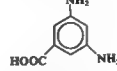
- ٤,٣



- ٦,٧



- ٤,٧



حمض - ثلاثي أمينوزويك

(د) انظر جزء (ب) لبيان المواضع المختلفة التي يمكن كلورتها (كلورة أحادية) في مركبات ثلاثي برومو بنزين الثلاثة .



- ٤,٧,٧



- ٥,٤,٧



- ٦,٧,٧



- ٥,٤,٧



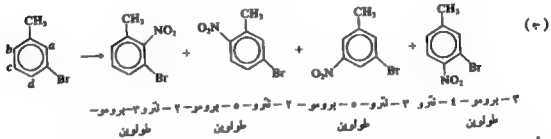
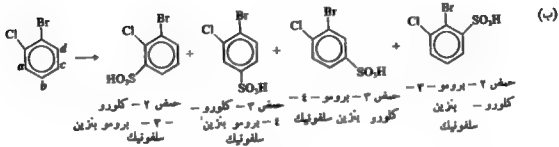
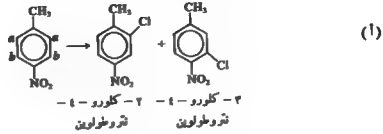
- ٥,٧,٧



- ٦,٤,٧ - ثلاثي برومو كلورو بنزين

مسألة ١٠ - ١٤ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء كل الأيسومرات المحصلة المتكونة من (أ) الكلورة الأحادية لمركب بارا - ثيودولوين ، (ب) سلفنة أورو - كلورو برومو بنزين (إدخال مجموعة SO_3H) ، (ج) - نيترية مركب ميثا برومو تولوين (إدخال مجموعة NO_2)

• تستخدم الحروف لبيان المواضع المختلفة في المواد المتفاعلة .



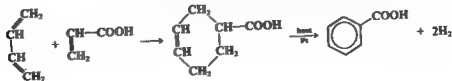
مسألة ١٥-١٠ اذكر تركيب الكليات البنزين التي تعطي الأعداد المبينة من المشتقات أحادية الاستبدال . (أ) ١ أو ٢ أو ٣ من أيسومرات أحادي البروم المشتقة من C_6H_5Br ، (ب) ١ أو ٢ أو ٣ أو ٤ من أيسومرات أحادي الكلورو المشتقة من C_6H_5Cl .

• يتم تعيين المواضع المتكافئة في الحلقة في أيسومرات الكليات البنزين بواسطة الحروف a ، b ،

(١) تحتاج نواة البنزين إلى ست ذرات من الكربون ، ويتبقى ذرتان من الكربون متصلتان بالحلقة ، وهما يظهران إما على هيئة مجموعة ميثيل ، وإما على هيئة مجموعة أثيل $-CH_2CH_3$. ويوجد أربعة من الكليات البنزين صيغتها C_8H_{10} كما هو موضح في جدول ١٠-٢ .

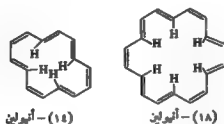
(ب) تتصل هنا ثلاث ذرات من الكربون بالحلقة ، إما على هيئة مجموعة بروديل $n-Pr$ أو $i-Pr$ ، وإما على هيئة مجموعة أثيل Et ومجموعة ميثيل Me ، أو على هيئة ثلاث مجموعات ميثيل . انظر جدول ١٠-٣ .

مسألة ١٠-١٦ استخدم تقابل ديلز - ألد في تخليق حمض البنزويك C_6H_5COOH



يؤدي ثابت حلقة البنزين إلى تشغيل نزع الهيدروجين (الخطوة الثانية) . ويمكن استخدام الكبريت S أو السليسيوم Se بدلاً من الهالوجين Pt ، ويكون H_2S أو H_2Se هما الترتاج في هذه الحالة .

مسألة ١٠ - ١٧ قام سوندهايمر "Sondheimer" بتخليق متسلسلة من البول الكيماية الحلقيّة المزودة ذات الأهمية الخاصة ، وأسميها n - أنيولينات "n- annulenes" ، حيث تمثل n عدد ذرات الكربون في الحلقة .







فسر ملاحظاته التالية (أ) أن (١٨) - أنيولين أروماتي إلى حد ما ، في حين أن (١٦) - ، (٢٠) - أنيولين ليسا كذلك ؛ (ب) أن (١٨) - أنيولين أكثر ثباتاً من (١٤) - أنيولين .









• (أ) يحصى (١٨) - أنيولين الأروماتي إلى حد ما ، على $4 + 2 = 6$ من الإلكترونات π في حين يوجد ٤ فقط من الإلكترونات π في المركبات الأروماتية غير المسعوية (١٦) - ، (٢٠) - أنيولين .

(ب) مركب (١٤) - أنيولين به بعض التوتر ، لأن ذرات الهيدروجين تزدهم في وسط الحلقة ، ويؤدي هذا التوتر الفراغي إلى منع تكون شكل فراغي مستو ، مما يقتل من الأروماتية .

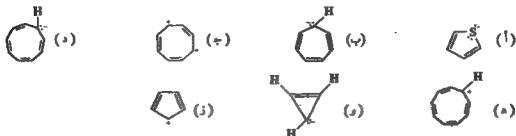
جدول ١٠ - ٧

 <p>إثيل بنزين</p>	 <p>ميتا - زاييلين</p>	 <p>أوروغو - زاييلين</p>	 <p>بارا - زاييلين</p>	الأيسومر
٣	٣	٢	١	عدد مشتقات أحادي البند

جدول ١٠ - ٣

 <p>أورثو</p>	 <p>بارا</p>	 <p>أيمو -</p>	 <p>- م</p>	الأيسمر
٤	٢	٣	٣	عدد مشتقات أحادي الفلورو
 <p>١، ٣، ٤ م</p>	 <p>١، ٣، ٤ م</p>	 <p>١، ٣، ٤ م</p>	 <p>مها</p>	الأيسمر
١	٣	٢	٤	عدد مشتقات أحادي الفلورو

مسألة ١٠ - ١٨ استخدم قاعدة هوكل ليان ما إذا كانت الأصناف المسورة التالية أروماتية أو مضادة للأروماتية :

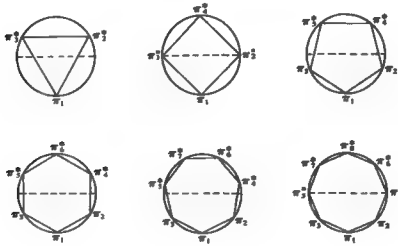


١ (أ) أروماتى . هناك الكترون π من كل من $C=C$ ، والكرونيين من زوج الألكترونات على ذرة الكبريت ، وهي تصنع سماً السلسية الأروماتية . (ب) مضاد للأروماتية . يوجد به ٤ π (٥ = ٢) من الكترونات π . (ج) أروماتى . به ستة الكترونات π . (د) أروماتى . به ١٠ الكترونات π ، ويتفق هذا الأيون مع قاعدة (٤ + ٤ + ٢) (٥ = ٢) . (هـ) مضاد للأروماتية يحوى الكاتيون على ٤ π (٥ = ٢) من الكترونات π . (و) ، (ز) مضادان للأروماتية ، وكلاهما به ٤ π (٥ = ١) من الكترونات π .

مسائل إضافية

مسألة ١٠-١٩ يمكن تعيين الطاقات النسبية للأوربتالات الجزيئية البوليتات الحلقية المزوجية بالطريقة البسيطة التالية ، بدلا من استخدام المستويات القرابية كما في مسألة ١٠-٥ (ج) . ارسم شكلا منظم الأضلاع داخل دائرة ، بحيث تكون إحدى قمم في قاع الدائرة ، ويكون الحد الكلي تقسم مساوياً لعدد الأوربتالات الجزيئية . ويتناسب ارتفاع القمة مع طاقة الأوربتال الجزيئي المقترن بها ، وتكون القسم التي تقع أسفل قطر الدائرة الأخرى أوربتالات ارتباطية ، في حين تكون تلك التي تقع أعلاه ، أوربتالات مضادة للارتباط ، أما تلك التي تقع على هذا القطر فهي أوربتالات π لا ارتباطية . طبق هذه الطريقة على الأنظمة التي تحتوي على ٣ ، ٤ ، ٥ ، ٦ ، ٧ ، ٨ ذرات من الكربون ، ثم عين صفة الأوربتالات الجزيئية .

• انظر شكل ١٠-٦



شكل ١٠-٦

مسألة ١٠-٢٥ فسر الأروماتية وضد الأروماتية ، على ضوء مستويات طاقة الأوربتالات الجزيئية .











• تظهر الأروماتية عندما تملأ كل الأوربتالات الجزيئية الارتباطية ، بينما تكون الأوربتالات الجزيئية اللا ارتباطية ، إن وجدت ، إما خالية وإما ممتلئة تماماً . وتتبع قاعدة هوكل من هذه المصطلحات . ويعتبر الصنف مضاداً للأروماتية إذا كانت به إلكترونات في الأوربتالات الجزيئية المضادة للارتباط ، أو إذا كانت أوربتالاته الجزيئية الارتباطية أو اللا ارتباطية نصف ممتلئة ، وبشرط أن يكون مستوياً .

مسألة ١٠-٢٩ عسلط جدولاً يبين التركيب وعدد الإلكترونات π ، ومستويات الطاقة لأوربتالات π الجزيئية ، التي تبين توزيع الألكترونات ، ثم اذكر أروماتية كل من :

- | | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| (أ) كاتيون سيكلوبنتاينيل | (ب) أنيون سيكلوهيكسينيل |
| (ج) سيكلويونداين | (د) ثنائي كاتيون سيكلويونداينيل |
| (هـ) أنيون سيكلوبنتاينيل | (و) كاتيون سيكلوهيكسينيل |
| (ز) البازين | (ح) أنيون سيكلوهيكسينيل |
| (ط) سيكلوأوكساترين | (ك) ثنائي أنيون سيكلو أو كاتون سيكلو |

• انظر جدول ١٠-٤ . (من المفهوم أن ذرات الميروجين ترتبط بكل ذرة كربون ثنائية الرابطة) .

جدول ١٠ - ٤

التركيب	عدد الكروونات π	أوربتالات π الجزيئية	الأروماتية
(أ) 	٢	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ π_3^2	أروماتى
(ب) 	٤	$\pi_1^2 + \pi_2^2$ π_3^2	مضاد للأروماتية
(ج) 	٤	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ π_5^2	مضاد للأروماتية
(د) 	٢	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ π_5^2	أروماتى
(هـ) 	٦	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ π_5^2	أروماتى
(و) 	٤	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ π_5^2	مضاد للأروماتية
(ز) 	٦	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ π_5^2	أروماتى
(ح) 	٨	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ $\pi_5^2 + \pi_6^2$ π_7^2	مضاد للأروماتية
(ط) 	٨	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ $\pi_5^2 + \pi_6^2$ π_7^2	لا أروماتى + (غير مستقر)
(ث) 	١٠	$\pi_1^2 - \pi_2^2$ $\pi_3^2 + \pi_4^2$ $\pi_5^2 + \pi_6^2$ π_7^2	أروماتى

+ لو أنه كان مستقرًا لكان مضادًا للأروماتية ، ولتجنب ذلك يصبح (ط) غير مستقر .

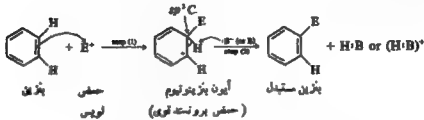
الفصل الحادي عشر

الاستبدال الأروماتي . الأيونات

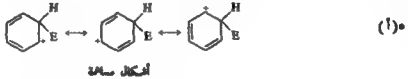
~~Ar + E → ArE~~

١-١١ الاستبدال الأروماتي بواسطة الأنيونات (أساس لويس E^- أو E^-) :

الميكانيكية :



مسألة ١-١١ : صر اثبات النسب لأيون البنزينيوم بواسطة (أ) نظرية الرنين ، (ب) عدم تحلله مكان الشحنة (لا مركزية الشحنة).



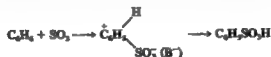
لاحظ أن الشحنة الموجبة تقع على ذرة الكربون لوغو، وبأولاً بالنسبة لذرة الكربون المجاورة E^+ ، وهي التي ترتبط مع E^+ .
 (ب) أيون البنزينيوم نوع من الكاتيون الأليل (انظر مسألة ٨-١٧) ، وذرات الكربون الخمس الباقية التي تستخدم الأوربتال المهين $2p$ ، لكل منها أوربتال $2p$ قادر على التفاعل جانبياً ليصلي تركيب π غير محدد المكان كما هو مبين



تركيب غير محدد (مبهم)

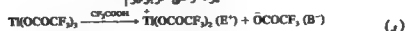
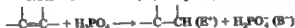
وتبين π^+ الموضح التي توجد بها الشحنة الموجبة في المجهز .

مسألة ١١ - ٧ اذكر للمعادلات التي توضح تكون E^+ بالنسبة لكل من الاستبدالات الأروماتية الألكتروفيلية في جدول ١١ - ١ ، ثم وضع ملحة كل من B^- أو B (يمكن اشتراك عدة قواعد) في التفاعل (ج) ، الألكتروفيل عبارة عن جزيء E .



جدول ١١ - ١

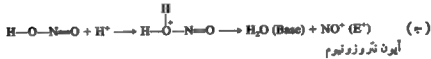
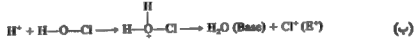
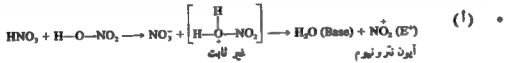
التفاعل	الكاشف	الحافز	النتائج
(أ) الحلبة	X_2 (X = Cl, Br)	FeX_3 (from Fe + X_2)	ArCl, ArBr
(ب) النيترة	HNO_3	H_2SO_4	ArNO ₂
(ج) السلفنة	H_2SO_4 أو $H_2S_2O_7$	لا يوجد	ArSO ₃ H
(د) ألكلة	RX, ArCH ₂ X	AlCl ₃	Ar-R, Ar-CH ₂ Ar
فريدل - كرافتس	ROH	HF, H ₂ SO ₄ or BF ₃	Ar-R
	$\begin{matrix} H & H \\ & \\ RC=CH \end{matrix}$	H ₃ PO ₄ or HF	Ar-CHCH ₃ R
(هـ) أسيطة	RCOCl	AlCl ₃	Ar-C(=O)-R
فريدل - كرافتس			
(و) الفلية	TI(OCOCF ₃) ₃	CF ₃ COOH	ArTI(OCOCF ₃) ₂
(التفاعل مع مشتق الفثالوجوم)			



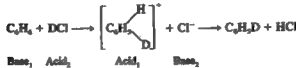
مسألة ١١ - ٢ كيف يثبت علياً غياب تأثير الظلر الأول ، أن الخطوة الأول في تفاعل الاستبدال الأروماتي الألكتروفيل هي المهددة لسد التفاعل ؟

• تنكسر رابطة C—H أسرع ما تنكسر رابطة C—D . ويلاحظ هذا الفرق في المعدل (تأثير النظير k_H/k_D) فقط ، إذا كسرت الرابطة C—H (أو C—D) في الخطوة المحددة للمعدل . وإذا لم يكن هناك فارق ملحوظ ، كما في حالة أغلب الاستبدالات الأروماتية الألكترونيوية ، فإن كسر الرابطة C—H يجب أن يحدث في خطوة سريعة (في هذه الحالة الخطوة الثانية) . وعلى هذا الأساس ، تكون الخطوة الأولى التي لا تتضمن كسر الرابطة C—H هي الخطوة المحددة للتفاعل . وتقتضي هذه الخطوة فقدان الأروماتية ، في حين أن الخطوة الثانية السريعة تعيد تلك الأروماتية .

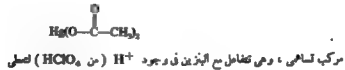
مسألة ١١-٤ كيف تتولد E^+ وما هي القاعدة في التفاعلات التالية ؟ (أ) نيرة المواد الأروماتية النشطة بحضن النتريك فقط . (ب) الكلورة باستخدام HOCl في وجود HCl كمحفز . (ج) إدخال مجموعة النتروزو (NO) في المركبات الأروماتية النشطة بواسطة حمض النتروز HONO في وجود حمض قوي . (د) البديرة بواسطة DCl .



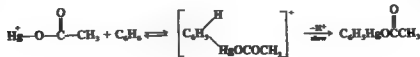
(د) ينتقل D^+ إلى البزين بواسطة DCl . القاعدة هي Cl^- .



مسألة ١١-٥ أسيتات الزيفيك



(تفاعل زيتية) . (أ) اقترح ميكانيزم لهذا الاستبدال الألكتروني . (ب) تأثير النظير لهذا التفاعل محسوس وفيه ٦ . فسر ذلك على ضوء ميكانيزم التفاعل .



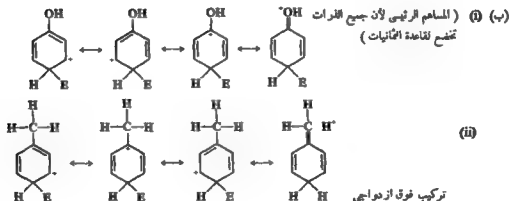
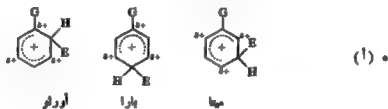
$\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ هي الفاعلة في الخطوة الأخيرة

(ب) تسمى التهمة الموجبة لتأثير الظفر أن الرابطة $\text{C}-\text{H}$ تنكسر في الخطوة المحددة للفاعل ، وهي الخطوة الثانية في هذه الحالة .

لتر المجموعات المستبدلة في التوجيه والتشعيط

لا تتساوى ذرات الهيدوجين المتس في مركبات البنزين أساسية الاستبدال $\text{C}_6\text{H}_5\text{G}$ في فعاليتها . وعندما تدخل مجموعة E في $\text{C}_6\text{H}_5\text{G}$ ، فنادرًا ما نحصل على التوزيع الإحصائي ، وهو ٤٠٪ أورثو ، ٤٠٪ ميتا ، ٢٠٪ بارا - من كل من المستبدلات الثنائية للبنزين . ويعد المستبدل (أو المستبدلات) (١) تنسيق المجموعة E (ميتا أو غليط من أورثو وبارا) . (ب) فعالية الحلقة ونشاطها تجاه الاستبدال .

مسألة ١١-٩ (أ) أذكر التركيب غير عدد المكان (مسألة ١١-١) لأيونات البنزينوتريم الثلاث الناتجة من الحالة الأساسية الشائعة للاستبدال الألكتروفيل ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{G} + \text{E}^+$. (ب) أذكر أشكال الرنين لأيون بارا بنزينيوم عندما تكون (٢) OH ، CH_3 ، CH_3 . (ج) أي من الأيونات تكون فيها G مرتبطة بفترة كربون موجبة الشحنة ؟ (د) إذا كانت نواتج هذا التفاعل تحدد بالتحكم الكيناتيكي (مسألة ٨-٢٠) ، فكيف يمكن استخدام مبدأ هاموند **Hammond Principle** لتفسير بالحصيلة النسبية لكل من op (غليط أورثو وبارا) بالنسبة لنواتج الميتا (٣) ؟ (هـ) حل ضوء التأثيرات الألكترونية ، ما هو نوع G الذي يسبب (٤) استبدال- op ، (٥) استبدال- m ؟ (و) صف G حل ضوء تركيبها وأثرها الألكتروني .



(ج) الأورثو وبارا . وهذا هو السبب في أن G إما توجيه- op أو توجيه- m .

(د) يتكون بأكثر كمية ذلك الوسيط الذي تكون حالته الانتقالية أقل إنتالبي ، وذلك نتيجة لتحكم الكيناتيكي . وبما أن هذه الخطوة ماصة للحرارة ، فإنه تيمًا لجأ هاموند ، يكون الوسيط مشابهًا لحالة الانتقالية . ونقوم به ذلك بتقويم العلاقات النسبية للمركبات الوسيطة (m ضد op) ، ثم نتوقع أن يكون الأيسر ذو أقل إنتالبي هو أحسنًا حيلة .

(٥) (أ) إذا كانت G مانحة للألكترونات ، فإنها تكون أكثر حل كيت الوسيط عندما ترتبط مباشرة بملوات الكربون sp موجبة الشحنة ، وتوجه مثل هذه المجموعات إلى مواقع sp . (ب) عندما تكون G ساذجة للألكترونات ، فإنها تقوم بتقليل ثبات الأيون بصورة كبيرة عندما ترتبط مباشرة بملوات الكربون sp موجبة الشحنة . وهي لا تنقل من الثبات كثيراً عندما تكون مرتبطة بموضع للها ، ولهذا فهي توجه إلى المواقع للها . ومثل هذه المجموعات تلك التي ترتبط بمجموعة البنزين بملوة عليها شحنة موجبة كاملة مثل $R-N^+-$ ، أو بملوة تحمل شحنة موجبة جزئية نتيجة لتوزيع غير المتكافئ في روابط π مثل :



أو نتيجة للارتباط بمجموعات جاذبة للألكترونات .

(د) مانحة للألكترونات (موجبة sp) : (٥) وهي التي يخبر فيها زوج من الألكترونات غير المرتبطة على الذرة المتصلة بالحلقة ، والتي يمكن أن تصبح لا مركزية مع الحلقة بواسطة ارتباط π الممتد .



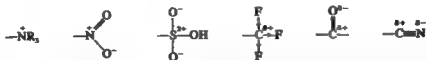
ومن أمثلتها الأخرى : $-\text{O}^-$ ، $-\text{O}^-$ (المالوجين) ، $-\text{S}^-$. تلك التي لا تمتك زوجاً من الألكترونات غير المرتبطة ، ولكنها تكون مانحة للألكترونات بالإزاحة أو بطرق الازدواج hyperconjugation (غياب رنين الرابطة) مثل مجموعات الألكيل . وفي فوق الازدواج ، تقوم الرابطة سيجما C-H لذرة الكربون في موضع الفا بالتفاعل (لا مركزية) مع أوربتال p الخال لرابطة ثنائية $\text{C}=\text{C}$ أو لكربانيون . ولا يغير البروتون الناتج H^+ موضعه .



(٥) تلك التي تكون ذرتها المرتبطة مشتركة في رابطة π ذرية بالألكترونات مثل :



ساذجة للألكترونات (موجبة π) : الذرة المرتبطة لا يوجد بها زوج من الألكترونات غير المرتبطة ، ولكنها تحمل بعضاً من الشحنة الموجبة ، مثل :



مسألة ١١-٧ اشرح ما يلي : (أ) كل المجموعات التي توجه إلى موضع للها ، تسبب عدم النشاط . (ب) معظم المجموعات الموجبة إلى مواقع الأورثو والبارا ، تحمل الحلقة أكثر نشاطاً من البنزين نفسه ، وهي بذلك منشطة . (ج) استثناء من القاعدة ، المالوجينات موجبة sp ، إلا أنها تسبب عدم النشاط .

• (١) جميع موجبات π جاذبة للألكترونات وتسبب عدم ثبات أيون البنزينونيوم البديل ، الذي يتكون في الحالة الإنتقالية ، وتقلل بذلك من معدل التفاعل بالمقارنة بمعدل تفاعل البنزين .

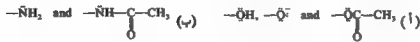
(ب) معظم موجبات - op تنص في النهاية مائة للألكترونات . وهي تؤدي إلى ثبات أيون البزينونيوم المبدئي في الحالة الانتقالية ، وتزيد بذلك من معدل التفاعل بالمقارنة بمعدل تفاعل البزين . ومثال ذلك قدرة مجموعة $-OH$ على منح الإلكترونات بتفاعل أورتبات or الممتد (الرين) ، والذي يزيد كثيراً على قدرة مجموعة $-OH$ على سحب الإلكترونات بواسطة التأثير الإزاسي .

(ج) في حالة الهالوجينات ، بخلاف مجموعة OH ، يتفوق تأثيرها الإزاسي الساحب للإلكترونات ، وينشأ على ذلك أن تتسبب الهالوجينات في عدم النشاط ، وتصبح لأيونات البزينونيوم الأوروثو والبارا ΔH^\ddagger أعلى من قيمة ΔH^\ddagger الكاتيون الناتج من البزين نفسه . ومع ذلك ، فإنه عند الطلب ، تساهم الهالوجينات في زيادة الكثافة الإلكترونية بواسطة ارتباط π الممتد .



ويساعد ذلك على تقليل ΔH^\ddagger الكاتيون الوسيط في مواضع الأوروثو والبارا ، وليس الميلا وهذا تميز الهالوجينات موجبة - op ولكنها تقلل من نشاط الحلقة .

مسألة ١١ - ٨ : قارن الأثر المنطوق للمجموعات الموجبة - op التالية :



فسر الترتيب المقترح

• (١) ترتيب القدرة على التنشيط هو $-O^- > -OH > -OCOCH_3$. ويعبر أيون الأكسجين $-O^-$ ، والذي يحصل شحنة سالبة كاملة ، هو أنهما على منح الإلكترونات ، وبذلك يكون الوسيط غير المشحون كبير الثبات .



أما في حالة المجموعة $-OCOCH_3$ ، فإن ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل $C=O$ تحصل شحنة موجبة ، وهي تسحب بعضاً من الكثافة الإلكترونية من ذرة الأكسجين $-O-$ ، مما يقلل من قدرة هذه الذرة على منح الإلكترونات إلى أيون البزينونيوم .

(ب) الترتيب كما يلي $-\text{NH}_2 > -\text{NHCOCH}_3$ لنفس الأسباب التي أدت إلى أن تكون OH أكثر قدرة على التنشيط من $-OCOCH_3$.

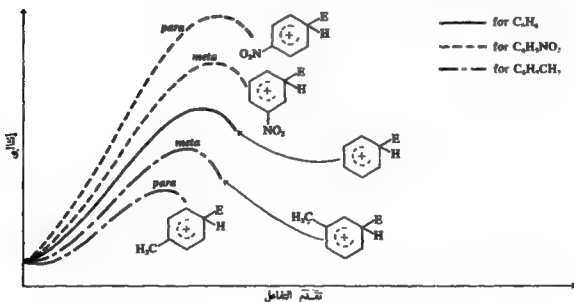
مسألة ١١ - ٩ : فسّر ما يأتي : (أ) تسطي نيترة المركب $\text{PhC}(\text{CH}_3)_2$ ، ١٦ ٪ فقط من ناتج الأوروثو في حين يسطي PhCH_3 ٥٠ ٪ . (ب) من بين جميع هاليدات الأريل ، يسطي PhF أقل كمية من ناتج الأوروثو عند نيترة .

• (أ) تؤدي الإحالة الفراغية ، التي تكون أكثر وضوحاً في حالة المجموعة الضخمة $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ، إلى منع تكوين أيومر الأوروثو ، وبذلك تزيد من حصة أيومر البارا . (ب) بالرغم من أن X (الهالوجين) تتصلب مع الإلكترونات لتثبيت كل من وسيطي الأوروثو والبارا ، إلا أن التأثير الإزاسي الساحب للإلكترونات يكون محسوس القدر . ويكون التأثير الإزاسي أقوى ما يمكن عند موضعي الأوروثو القريبين ، وأضعف ما يكون عند موضع البارا البعيد . وبما أن ذرة الفلور لها أعلى تأثير إزاسي بين الهالوجينات ، فإن PhF يسطي أقل نسبة من متبادل الأوروثو .

مسألة ١١-١٠ (أ) ادرس منتجات الإثبات - التفاعل ، الخطوة الأولى للهجوم الإلكتروني على البنزين ، وعلى الطولوين (ميثيلوبنزا) والنتروبنزين (ميثيلوبنزا) . افترض أن جميع الحالات الأساسية متساوية في الطاقة . (ب) أين تقع منتجات استبدال ميثيلوبنزا المركب C_6H_5Cl على هذا المنحنى ؟

• (أ) بما أن مجموعة CH_3 مجموعة منشطة فإن المواد الوسيطة والحالات الانتقالية الناتجة من $PhCH_3$ سيكون لها إنتالبي أقل من مثيلاتها في حالة البنزين ، كما أن وسيط الهلوكا سيكون له إنتالبي أقل من وسيط الليتا . أما في حالة النتروبنزين ، فإن كلا من الحالة الانتقالية والمواد الوسيطة ، سيكون لها إنتالبي أعلى من مثيلاتها في حالة البنزين ، ويكون إنتالبي الليتا أقل من إنتالبي الهلوكا . انظر شكل ١١-١ .

(ب) سيقل كلاهما بين منتجات البنزين والنتروبنزين ، ويكون منحنى الهلوكا منخفضاً عن الليتا .



شكل ١١-١

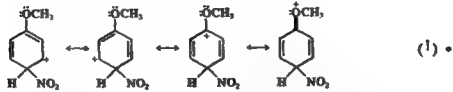
مسألة ١١-١١ (أ) على ضوء مبدأ النشاط - الاختيارية (ص ٢٥٠) ، فسر حيلة استبدال ميثا التالية المشاهدة للبولوين مع : البروم في حمض أسيتيك ٠.٥ ٪ ، حمض النتريك في حمض أسيتيك ، ٣.٥ ٪ CH_3CH_2Br في $GaBr_3$ ، ٢١ ٪ . (ب) على ضوء التحكم الكينيتيكي ضد التحكم الديناميكي الحراري ، فسر تأثير الحرارة التال على توزيع الأيسومرات في سلفنة الطولوين : عند $٥٠^\circ C$ ، ٤٤ ٪ أورثو ، ٥٣ ٪ بار ، وعند $١٠٠^\circ C$ ، ١٣ ٪ أورثو ، ٧٩ ٪ بار .

• (أ) الإلكتروني أقل نشاطاً هو أقلها اختيارية ، ويعطي أقل نسبة من أيسومر الميثا . وترتيب النشاط هو :

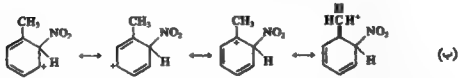


(ب) تتفاعل السلفنة واحدة من تفاعلات الاستبدال الإلكترونياتية الامتصاصية القليلة ، ولذا يمكن أن تتكون نواتج كينيتيكية أو نواتج ديناميكية حرارية . ويسود الناتج الديناميكي الحراري عند $١٠٠^\circ C$ ، وهو أيسومر الهلوكا ، أما أيسومر الأورثو ، فهو إله حد ما الناتج المفضل بالتحكم الكينيتيكي عند $٥٠^\circ C$.

مسألة ١١-١٢ ادرس التراكيب المساهمة في الرنين لأيون البنزينديوم المتكون عند النيرة في (أ) موضع باراً في الأنيسول $C_6H_5OCH_3$ ، (ب) موضع أورثو في الطولوين $C_6H_5CH_3$



المسامع الرئيسية معاً قاعدة الثلاثيات



تركيب فوق ازدواجي

مسألة ١١-١٤ حل السبب في استخدام التروبيزين ، وليس البنزين ، كذيب في ألكلة فريدل - كرافتس لمركب برومو بنزين .

• البنزين أكثر نشاطاً من برومو بنزين ، وسيدخل على الأهل في تفاعل الألكلة . أما التروبيزين ، فهو لا يدخل في تفاعل فريدل - كرافتس للألكلة أو للأسترة ، لأن مجموعة NO_2 - مجموعة مثبطة للنشاط قوية .

مسألة ١١-١٤ تزدى مجموعة OCH_3 - إلى تنشيط مواضع الأورثو والبارا بشكل واضح ، ولكنها تزدى إلى تثبيط نشاط موضع الميتا بصفة طفيفة . وتثبط مجموعة CH_3 - في تنشيط جميع المواضع خاصة الأورثو والبارا . نر ذلك .

• مجموعة الميوكسي OCH_3 - مانحة للألكترونات ومنشطة بواسطة ارتباط π المتد (مسألة ١١-٦ (ب) ، (١٢-١١) (١)) إذا كانت مرتبطة بمواضع (op) فقط ذات الشحنة الموجبة في أيون البنزينونيوم ، وهي ساجبة للألكترونات من طريق الإزاحة ، وهو العامل الذي يؤثر في موضع الميتا ويسبب عدم نشاطه .

مجموعة CH_3 - مانحة للألكترونات من طريق الإزاحة ، وفوق الازدواج (مسألة ١١-٦ (ب) (ii) ، (١٢-١١) (ب)) ، وهي تنشيط جميع المواضع . ويكون فوق الازدواج مؤثراً فقط في مواضع الأورثو والبارا ، وهي تصبح بذلك أكثر نشاطاً من موضع الميتا .

مسألة ١١-١٥ نر النسب المئوية لتكوين أيسومرات الميتا في المركبات التالية (١) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (١٠٠٪) ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (٨٨٪) ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (١٩٪) ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (٦٤٫٦٪) ، (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (١٠٠٪) ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (٨٨٪) ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ (١٩٪) .

• (١) يزدى استبدال ذرات الهيدروجين في مجموعة الميثيل CH_3 بذرات الكلور إلى حدوث تغير في خواصها ، من إزاحة الألكترونات (CH_3 -) إلى سحب الألكترونات .



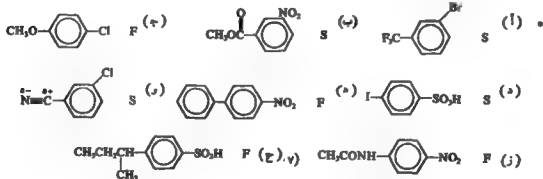
وبذلك تزداد نسبة أيسومر الميتا .

(ب) المجموعة N^+Me جاذبة قوية للألكترونات من طريق التأثير الإزاسي ، وهي توجه إلى موضع الميتا . وعند وضع مجموعات CH_3 بين ذرة التروبيزين N^+ وبين الحلقة ، يقل التأثير الإزاسي بسرعة ، وتقل تبعاً لذلك نسبة أيسومر الميتا . وعندما تتصلل بينهما مجموعتا ميثيلين CH_2 ، فإن خاصية إطلاق الألكترونات التي لمجموعة CH_3 المتصلة مباشرة بالحلقة ، تصبح هي السائدة ، وتزدى إلى توجيه CH_3 أساساً .

مسألة ١١-١٩ أذكر تفاعل D_2O في D_2SO_4 ، إن وجد ، مع كل من (أ) الفينول ($PhOH$) (ب) PhH ، (ج) حمض بنزين سلفونيك .

• (أ) يعطى D_2SO_4 الألكتروليت D^+ ليكون $١,٤,٢-٦$ ثلاث ديوتريومينول ، وهذا التفاعل سريع نظراً لوجود مجموعة الهيدروكسيل OH النشطة . ويقال نشاط موانع لها . (ب) يتفاعل البنزين PhH ببطء ليعطى هكساد ديوتريومين . (ج) لا يتفاعل حمض السلفونيك ، لأن مجموعة SO_3H - شديدة قوة نشاط .

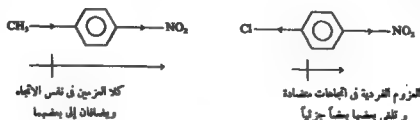
مسألة ١١-١٧ أكتب الصيغ التركيبية للنواتج أحادية الاستبدال الرهسية في التفاعلات المبينة ، والتي تنتج من مشتقات البنزين التالية ، ثم أكتب جبرار كل منها حرف S (بطيء - slow) أو حرف F (سريع - Fast) لتوضيح ما إذا كان التفاعل أسرع من البنزين أو أكثر منه ببطء . (أ) البرومة الأحادية لمركب $C_6H_5CF_3$. (ب) النيترة الأحادية لمركب $C_6H_5COOCH_3$ (ج) الكلورة الأحادية لمركب $C_6H_5OCH_3$. (د) السلفنة الأحادية لمركب C_6H_5OH . (هـ) النيترة الأحادية لمركب $C_6H_5C_6H_5$. (و) الكلورة الأحادية لمركب C_6H_5CN . (ز) النيترة الأحادية لمركب $C_6H_5NHCOC_6H_5$. (ح) السلفنة الأحادية لمركب $C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$.



مسألة ١١-١٨ اشرح السبب في أن هالوا - نيترو تولوين له عزم ارتعاج (D ٤,٤٠) أكبر من هالوا - كلوروترو - بنزين (D ٢,٤٠) .

See Fig. 11-2.

• انظر شكل ١١-٢ .



شكل ١١-٢

مسألة ١١-١٩ مبتدأ بالمركب $(PhH)C_6H_5$ أو $PhCH_3$ ، كيف تخسر كل من :

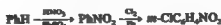
(أ) $m-ClC_6H_4NO_2$ ، (ب) $m-ClC_6H_4NO_2$ ، (ج) $m-O_2NC_6H_4COOH$ ، (د) $m-O_2NC_6H_4COOH$

• من تخليق المستبدلات التالية للبنزين ، فإن المستبدل الأول يحدد موضع المستبدل الثاني الذي يدخل الحلقة ، ولذلك يجب أن يتخلط ترتيب إدخال المستبدلات جيداً حتى يمكن الحصول على الأيسومر المطلوب .

(أ) بما أن كلا من المستبدلين في وضع الفلورا بالنسبة لبعضهما البعض ، فإنه يلزم إدخال ذرة الكلور الموجهة -*op* أولاً .



(ب) بما أن كلا المستبدلين في موضع الفلورا ، فيلزم إدخال مجموعة NO_2 الموجهة -*m* أولاً



(ج) تتكون مجموعة الكربوكسيل COOH بأكسدة مجموعة الميثيل CH_3 ، وبما أن المركب $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ به مجموعتان موجبتان - *m* ، فإنه يجب إدخال مجموعة NO_2 أثناء وجود مجموعة CH_3 الموجهة -*op* .



ويحصل عادة أيسومر الفلورا بسهولة من خليط الأرومات والفلورا .



(د) المستبدلان هنا في موضع الفلورا ، ويتم إدخال مجموعتان NO_2 في وجود مجموعة COOH الموجهة - *m* .

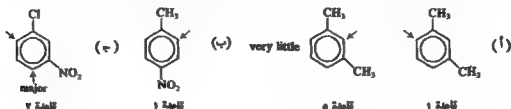


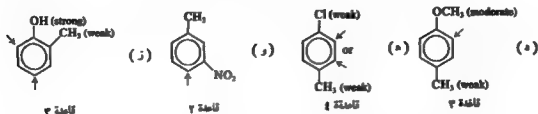
قواعد تعيين النسب في الاستبدلات المتتالية للفلورين :

- ١ - إذا كانت المجموعتان القويتى كل منهما الأخرى ، فليست هناك مشكلة .
- ٢ - إذا كانت مجموعتان ، واحدة موجبة - *op* ، والأخرى موجبة - *m* ، ولا يهيمنان بعضهما ، فإن المجموعة موجبة - *op* هي التي تتحكم في النسب (تدخل المجموعة الداعمة أساساً في موضع أوفو بالنسبة للمجموعة الموجبة - *m*) .
- ٣ - عندما تتنافس مجموعة متفطرة قوية مع مجموعة متفطرة ضعيفة ، فإن المجموعة القوية هي التي تتحكم في النسب .
- ٤ - عندما تتنافس مجموعتان متفطرتان ، أو مجموعتان متفطرتان تنشطان ضعيفتان ، أو مجموعتان متفطرتان أو متفطرتان تنشطان قويتان ، تتكون كميات ووفرة من كل من الأيسومرين ، فليس هناك سوى قدر صغير من الأفضلية .
- ٥ - يحدث استبدال قليل جداً في الموضع ذي الإعاقة الفلورية بين استبدلات ميتا .

مسألة ١١ - ٢٥ بين بالأسمم الموضح أو الموضح التي يزيد فيها احتمال الاستبدال الألكتروفيلى في كل من المركبات التالية . حدد رقم القاعدة أو القواعد المذكورة أعلاه التي تستعملها في إجراء توقعاتك .

- (أ) ميتا - زيلين ، (ب) فلورا - تروطولوين ، (ج) ميتا - كلورو تروبيزين ، (د) فلورا - ميثوكسى طولوين ، (هـ) فلورا - كلورو طولوين ، (و) ميتا - تروطولوين ، (ز) أوفو - ميثيل فينول (أوفو - كيريزول) .

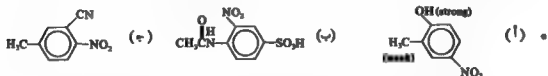




مسألة ١١-٢١ أي من الأرومات يمكن سلفته بسهولة ؟

• ميتا-زايلاين هو أكثرها نشاطاً ، وتم سلفته عند C^6 لأن مجموعتي الميثيل و CH_3 تقوى كل منهما الأخرى (قاعدة ١ ، مسألة ١١-٢٠) .

مسألة ١١-٢٢ اكتب تراكيب الرئيسية الناتجة لثيرة الأحادية لكل من (أ) أورلو - كريفول (أورلو - ميثيل فينول) (ب) $p-CH_3CONHC_6H_4SO_3H$ ، (ج) ميتا - سيانو طولوين (ميتا - طولوين نتريل) .



مسألة ١١-٢٣ ابدأ أولاً من الكلال إلى ه للأمل لبيان النشاط النسبي لبرومة الأحادية في المجموعة لمجموعات التالية :

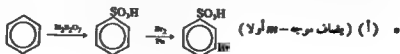
(أ) $PhCOOCH_3(V)$ ، $PhCl(IV)$ ، $PhNHCOCH_3(III)$ ، $PhNH_3^+Cl^-(II)$ ، $PhNH_2(I)$
 (ب) $PhNO_2(V)$ ، $PhBr(IV)$ ، $PhH(III)$ ، $PhCOOH(II)$ ، $PhCH_3(I)$
 (ج) $Ph(I)$ ، $PhH(II)$ ، $p-C_6H_4(COOH)_2(III)$ ، $p-C_6H_4(COOH)(IV)$ ، $p-CH_3C_6H_4COOH(V)$ ، ميتا - زايلاين .

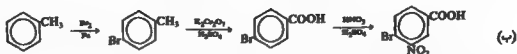
• أنظر جدول ١١-٢

جدول ١١-٢

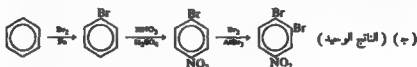
V	IV	III	II	I	
٢	٣	٤	١	٥	(أ)
١	٢	٤	٢	٥	(ب)
٥	٢	٣	١	٤	(ج)

مسألة ١١-٢٤ استخدم البنزين PhH والفلورين $PhMe$ ، أو أي كواشف اليدانية أو غير عضوية لتحضير المركبات التالية بحصيلة مقبولة (أ) حمض ميتا - برومو بنزين سلفونيك (ب) حمض ٣ - نرو - ٤ - برومو بنزويك . (ج) ٤,٣ - ثنائي برومو نروبينزين ، (د) ٢,٣ - ثنائي برومو - ٤ - نروبينزين .

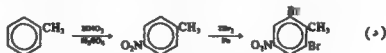




كان من الممكن أن تعطي نيترة $\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ خليطاً من ناتجين بنسبة ٥٠-٥٠ ، أحدهما ٢ نيترو - ٤ - بروموتولوين ، وهو غير مرغوب فيه . ولكن عندما تسبق الأكسدة عملية النيترة ، تتكون حمضاً متمازاً من الناتج المطلوب .



تعطي النيترة المتتالية بالبرومة الثانية ، ٥,٢ - ثنائي برومو نيتروبنزين كنتاج رئيسي (أنظر قاعدة ٢ ، ص ٢٨٧) .

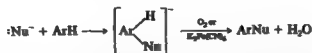
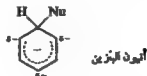


مسألة ١١ - ٧٥ المواد الابتدائية الضعيفة المتغيرة لتعطي أزواج المركبات المذكورة أسفله ، هي PhNO_2 ، PhMe ، PhH . احضر مركباً من كل زوج يكون تحضيره أكثر تكلفة ، ووضح السبب في اختيارك . (أ) $\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ ، $\text{m-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$. (ب) ميتا نيترو تولوين وإلوا - نيترو تولوين . (ج) ٦,٤,٢ - ثلاث نيترو تولوين (TNT) و ٥,٣,١ - ثلاث نيتروبنزين . (د) $\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ، $\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

(أ) $\text{p-C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$. مجموعة NO_2 موجبة - م . ويحضر أيوسر الميتا بسهولة بالنيترة المباشرة لمركب PhNO_2 . ولا يمكن تحضير مركب إلوا مباشرة ، فهو يحتاج إلى طريق دائري طويل مكلف . (ب) ميتا - نيترو تولوين . تعطي نيترة الطولوين أيوسر إلوا . كذلك يعتبر النيتروبنزين PhNO_2 ذا نشاط ضعيف لا يسمح بدخوله في تفاعل الكفة في موضع الميتا . (ج) ٥,٣,١ - ثلاث نيتروبنزين . وجود مجموعتي NO_2 يقلل من نشاط الحلقة إلى حد كبير يصعب منه إشغال مجموعة NO_2 ثالثة . ويتم مصادة هذا التغير من عدم التنشيط إلى حد ما بوجود مجموعة الميثيل Me . وبناء على ذلك ، يمكن نيترة الطولوين PhMe نيترة ثلاثية بسهولة من PhH . (د) $\text{m-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. ذرة الكلور موجبة - م .

١١ - ٢ الاستبدال النيوكليوفيلي والاستبدال الفلّ الفهر

الاستبدال الأروماتي النيوكليوفيلي لفترة الهيدروجين تادر المخلوط . ويشبه أيون البنزين الوسيط في الاستبدال الأروماتي النيوكليوفيلي ، أيون البنزين الوسيط الذي يتكون في الاستبدال الأروماتي الألكتروني ، وتنتشر الشحنة السالبة على المواقع الأورثو وإلوا .



وتقوم المواد المؤكسدة مثل الأكسجين و $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ بتسهيل الخطوة الثانية التي قد تكون محدثة التفاعل وذلك بأكسدة H^- المتصل ، وهو قاعدة قوية ومجموعة تاركة ضعيفة جداً ، إلى الماء .

وتسمى استبدالات الشق الحر عن طريق وسط مشابه له صفات الشق الحر المنتشر على مواضع الأورولو والبارا .

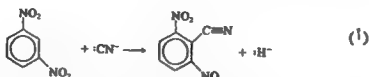


ويمكن تلخيص تأثير المستبدلات على الاستبدالات الأروماتية للشق الحر كما يلي :

١ - المستبدلات تأثير أقل بكثير من تأثيرها على الاستبدال الألكتروفي أو النيوكليوفي

٢ - كل من المجموعات الساحبة للألكترونات والمجموعات المانحة للألكترونات تزيد من نشاط عند مواضع الأورولو والبارا . ويكون موضع الأورولو هو الأكثر نشاطاً إلى حد ما من موضع البارا ، فبما هذا الحالات التي تحدث فيها الإعاقة الفراغية لوجود المجموعات نفسها .

مسألة ١١ - ٢٩ كيف تفسر تكون النتائج في التفاعلات التالية :



• (١) عبارة عن نيوكليوفيل . ويساعد وجود مجموعتي النترو NO_2 على تنشيط الحلقة تجاه الاستبدال النيوكليوفي في مواضع الأورولو والبارا ، وذلك بسبب الكثافة الألكترونية ، ووضع الشحنة على ذرات الأكسجين في مجموعتي النترو .



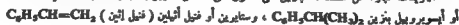
وعندما لا تكون هناك إعاقة فراغية ، يكون موضع الأورولو أكثر نشاطاً . وأيون السيانيد CN^- نيوكليوفيل رقيق (دقيق الحجم) ، ودخوله في موضع الأورولو بين مجموعتي النترو لا يقابل أية إعاقة .

(ب) ينتمى المركب PhN=N-OCOCH_3 انقساماً جانبياً ليسلي $\text{PhN} + \text{N}_2 + \text{OCOCH}_3$ ، ثم يحدث التفاعل التالي

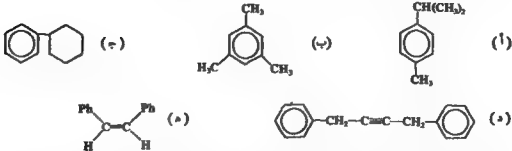


١١ - ٢ الأرينات ARENES

الأرينات عبارة عن مشتقات البنزين التي تتحوى على سلاسل كربونية جانبية شعبة أو غير شعبة . ومن أمثلة ذلك الكيوسين

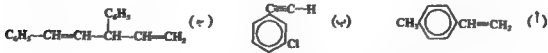


مسألة ١١ - ٢٧ اذكر الأسماء النظامية والأسماء الشائعة كلما أمكن للمركبات التالية :



(١) باوا - أيسودريل طولوين (باوا - سامين) . (ب) ١,٣,٥ - ثلاثي ميثيل بنزين (ميتيلين) . (ج) سيكلوهكسيل بنزين .
(د) ٤,١ - ثنائي فيل - ٢ - بيريتاين (ثنائي بنزيل أسيتلين) (٥) (٢) - ثنائي فيل أنيلين (مسي - ستلين)

مسألة ١١ - ٢٨ اكتب الصيغ التركيبية لكل من (١) باوا - ميثل ستايرين ، (ب) ميثا - كلورو فيل أسيتلين ، (ج) ٢,١ - ثنائي فيل - ٤,١ - بنتادايين .



مسألة ١١ - ٢٩ رتب تيماً لنقص في درجات الانصهار ، أيسومات رباعي ميثيل بنزين ، بيريتين (١,٢,٣,٤) وديورين (١,٢,٣,٥) ، ثم حلق صلاحيه هذا الترتيب من جدول درجات الانصهار .

• كلما كانت جزيئات الأيسومر أكثر تناسقا ، انزبت هذه الجزيئات وتكثرت دايبل البالورة ، وارتفعت نقطة انصهار هذا الأيسومر . وترتيب التناقص في التناقص كالتالي : ديورين < بيريتين ، ويتفق هذا مع نقاط انصهارها وهي + ٨٠ °م < - ٦,٥ °م .

مسألة ١١ - ٣٥ قرر الملاحظات التالية المتصلة بتفاعل الألكلة لفريدل - كرافتس . (أ) في عملية الألكلة الأساسية للبنزين بواسطة RX وفي وجود AlX_3 تستخدم زيادة من البنزين . (ب) تعطى ألكلة الفينول والأنيلين حمضه فثيلة . (ج) باي فيل $Ph-Ph$ لا يمكن تحضيره بالتفاعل التالي :



(د) يحدث التفاعل التالى عند درجة الصفر المئوي



ولكن عند ١٠٠ °م يتم الحصول على ١,٣,٥ - ثلاثي ميثيل بنزين (ميتيلين) . (د) يعطى التفاعل التالى :



حمضه فثيلة ، يوبا يعطى التفاعل الآلى حمضه فثيلة جيداً :



(أ) الناتج أساسى الألكلة C_6H_5R أكثر نشاطاً من البنزين نفسه ، وذلك لأن مجموعة R مجموعة منشطة ، وهو قد يتفاعل ليحلل $C_6H_5R_2$ ويحلل $C_6H_5R_3$. ولتعد الألكلة تستخدم زيادة من البنزين لزيادة فرصة حدوث الاصطدام بين R^+ و C_6H_6 ، وتقليل من فرص الاصطدام بين R^+ و C_6H_5R .

(ب) تفاعل مجموعات OH ، NH_2 مع الحافز وتقلل من نشاطه .



الكاتيون R^+ له اتانيل مرتفع جداً ، ولا يمكن .

(د) تفاعل الألكلة تفاعل انكاسي ، وبذلك يعطي الناتج المحكوم كيميائياً عند درجة الصفر ، ويحلى الناتج المحكوم بالبناتيكيا الحرارية عند 100°C .

(هـ) الأيونات الوسيطة R^+ ، وخاصة RCH_2^+ ، يمكن أن تدخل في تفاعلات التبدل . وفي حالة $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ نحصل على

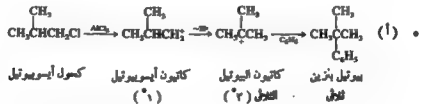


ويكون الناتج الرئيس هو $\text{PbCH}(\text{CH}_3)_2$.

مسألة ١١ - ٢١ كيف نحضر $\text{PbCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ من البنزين PhH وأي مركب لاحق .



مسألة ١١ - ٢٢ اذكر الصيغة التركيبية واسم ناتج الألكلة في التفاعلات التالية :

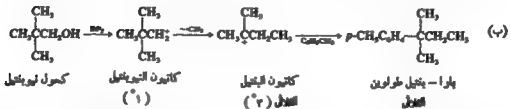


كحول إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون التيرينيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل

(١)

(٢)

(٣)

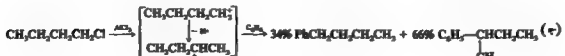


كحول إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل كاتيون إيسوبوتيل

(١)

(٢)

(٣)

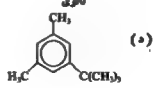


كلوريد إيسوبوتيل - هـ

إيسوبوتيل بنزين - هـ

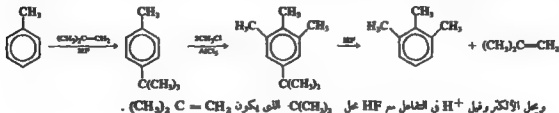
إيسوبوتيل بنزين

هو الناتج البناتيك الحار ، وبه توتر أقل ، وهو أكثر ثباتاً من الأيسومر الكيناتيكي (المحكوم بالكيناتيكية) الذي يحصى حل مجموعة إيسوبوتيل ثلاثية بنفسه في موضع الأورثو بالنسبة لمجموعة الميثيل CH_3 .



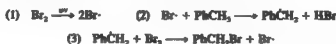
مسألة ١١ - ٣٣ استخدم النكاسية لتفاعل فريدل - كرافتس للألكلة في تخفيض ٣,٤,٥ - ثلاث ميثيل بنزين من الطولين .

- تزداد عملية ميثلة الطولين إلى تكوين أيسومر كينوا بصفة رئيسية ، ولذلك يلزم شغل موضع الكينوا بمجموعة يمكن إزالتها فيما بعد ، وهذه المجموعة هي $C(CH_3)_2$ -



مسألة ١١ - ٣٤ يتفاعل الطولين مع البروم والخليط خليطاً من ثلاثة من نواتج البرومة الأحادية . ومتفاعل البروم في وجود الفسوف ، يتم فصل مركب واحد فقط ، وهو أيسومر رابع لنواتج البرومة الأحادية . على هذه النواتج الأربعة ؟ هل تكون النواتج المعجل بالفسوف .

- في وجود الحديدي ، تكون النواتج هي أورو ، وبنوا ، وقليل من ميثا $BrC_6H_4CH_3$. أما في وجود الفسوف ، فإن الناتج يكون بروميد البنزيل $PhCH_2Br$. والتفاعل الأخير ، حله في ذلك مثل الملحقة الأولى (ص ١١٤) ، عبارة عن استبدال الفسوف الحر :



والخطوات الثانية والثالثة هي خطوات التوال .

مسألة ١١ - ٣٥ فسر مايلي :



حيث يتكون قليل من $PhCH_2CBr(CH_3)_2$ ، أولاً يتكون حل الإغلاق .

- بالرغم من أن ذرات الهيدروجين المتصلة بذرة الكربون المرتبطة بالحلقة (الهيدروجين البنزيل) ، ثانوية 2° في هذه الحالة ، إلا أنها أكثر نشاطاً تجاه البروم من ذرات الهيدروجين 3° . وتستطيع مجموعة الفينيل أن تقوم بتثبيت الشحنة الحرة ، مثلها في ذلك مثل الرابطة الثنائية في النظام الأوليل ، وهي تفعل ذلك بمنح الإلكترونات من طريق تداخل أوربيتال هـ المست .



مسألة ١١ - ٣٦ عند تشعيع خليط متكافئ جزئياً من السيكلوهكسان والبولوين والبروم في CCl_4 ، لا يتكون سوى بروميد البنزيل تقريباً . وعند إجراء نفس التفاعل مع الكلور ، يتكون أساساً كلور ديسيكلوهكسيل ، فسر ذلك .

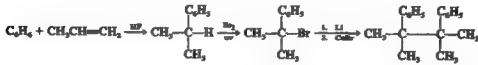
- هذا تفاعل تافلي ، يقارن فيه نشاط كل من الطولين والسيكلوهكسان . وتعتبر ذرات البروم Br_2 أقل نشاطاً وأكثر اختيارية من ذرات الكلور Cl_2 . ولهذا فإن الاختلاف في نشاط ذرات الهيدروجين هو الذي يقرر نوع الناتج (بنزيل $< 2^\circ$) . أما في وجود Cl_2 ، وهي أكثر نشاطاً وأقل اختيارية ، فإن التفاعل الإحصائي السيكلوهكسان (١٢ ذرة هيدروجين) على الطولين (٣ ذرات هيدروجين) هو الذي يتحكم في تكوين الناتج .

مسألة ١١ - ٢٧ أهما أكثر نشاطاً تجاه ملحقة الشق الحر ، الطولوين أو بنزول - زيلين ؟ فسر ذلك .

• يحدد نشاط البنزول - زيلين على معدل تكوين الشق من نوع البنزيل . وتساعد المجموعات التي تطلق الإلكترونات مثل CH_3 على ثبات الحالة الانتقالية التي تنتج شق البنزيل على مجموعة الفيل الأخرى ، وهذا يقلل من ΔH^\ddagger ويزيد من معدل التفاعل .

مسألة ١١ - ٢٨ أذكر تخطيطاً لمركب ٢٧ - ثنائي ميثيل - ٢ - ثنائي فينيل بيروبان من البنزين والبروبيلين ولي كواشف غير عضوية .

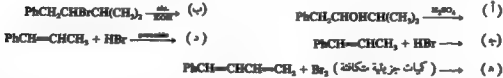
• تنطبق هذا الجزئية ، يعمل من الممكن تحضيره بتفاعل ازدواج ذلي لمركب ٢ - برومو - ٢ - فينيل بيروبان



مسألة ١١ - ٢٩ اشرح السبب في أن أكسدة الطولوين إلى حمض بنزويك بواسطة KMnO_4 أو $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ، في وجود حمض تنطوي حمضية ضعيفة ، في حين أن نفس الأكسدة لمركب $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ إلى $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ تنطوي حمضية وفيرة .

• المادة المؤكسدة تيسر من أنكروانات ولهذا فهي الكثر وفيل ؛ وقد تتخذ الأكسدة مساراً جانبياً وتضمحل الحلقة . ويساعد وجود NO_2 على التقليل من نشاط الحلقة تجاه الهجوم الإلكتروني ، وبذلك تزيد من ثباتها تجاه أكسدة التحلل "degradative oxidation" .

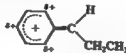
مسألة ١١ - ٣٠ اذكر جميع التفاعلات المحصلة في التفاعلات التالية ، ثم ضع خطاً تحت الناتج الرئيسي .



• (أ) $\text{PhCH}_2\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{PhCH} = \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$. ويحتوي الناتج الرئيسي على رابطة ثنائية مزدوجة مع حلقة البنزين ، وبالرغم من أنه الكين ثنائي الاستبدال ، إلا أن الازدواج يحمله أكثر ثباتاً من الناتج الثانوي وهو الكين ثلاثي الاستبدال غير مزدوج .

(ب) مثل جزء (أ) ولنفس الأسباب .

(ج) $\text{PhCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{PhCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ ، يضيف H^+ إلى الرابطة الثنائية ليحلي $\text{PhCH}_2\text{CH}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$ الأكثر ثباتاً والمقابل للبنزيل وهو يتفاعل مع البروم ليحلي الناتج الرئيسي . ويمكن تثبيت الكاتيون المقابل للبنزيل PhCH^+CH_2 (مثل $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$) بعدم مركزية الشحنة الموجبة وانتشارها على مواضع الأورثو والبارا في الحلقة .

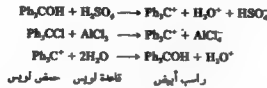


(د) $\text{PhCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3 + \text{PhCHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (يضيف البروم Br. ليحلي الشق المقابل للبنزيل والأكثر ثباتاً $\text{PhCHBrCH}^+\text{CH}_2\text{CH}_3$ بدلاً من $\text{PhCHBrCH}_2\text{CH}^+\text{CH}_3$. وقد سبق لنا مناقشة ثبات الشقوق البنزيلية (مسألة ١١ - ٢٥) .

(هـ) $\text{PhCHBrCHBrCH}=\text{CH}_2 + \text{PhCH}=\text{CHCHBrCHBr} + \text{PhCHBrCH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ، الناتج الرئيسي هو الأكين المزدوج ، وهو أكثر ثباتاً من التثمين الآخرين (انظر جزء (أ)) .

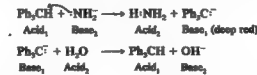
مسألة ١١ - ٤٩ فسر المشاهدات التالية : (أ) يتكون لون أصفر عند تعامل Ph_3COH (كحول التريثيل) مع حفص الكبريتيك المركز ، أو عند معالجة Ph_3COCl بكلوريد الألومنيوم . وعند إضافة الماء ينشئ اللون ويتكون راسب أبيض . (ب) يحضر Ph_3COCl بتفاعل فريدل - كرافتس بين البنزين و OCl_4 ، وهو لا يتفاعل مع زيادة من البنزين ليعطي Ph_4C . (ج) يتكون لون أحمر داكن عند إضافة محلول أميد الصوديوم NaNH_2 في الشادر السائل إلى Ph_3CH ، ويزول اللون عند إضافة الماء . (د) يظهر لون أحمر عند تعامل Ph_3COCl مع الزنك في البنزين ، ويزيل الأكسجين لون المحلول .

(أ) يبنى اللون الأصفر إلى تكون Ph_3C^+ الثابت الذي تنتشر شحنته الموجبة على مواضع الأورثو والبارا في الحلقات الثلاث .



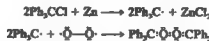
(ب) يكون Ph_3COCl ملصاًح كلوريد الألومنيوم هو $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{AlCl}_4^-$ ، ويكون أيون الكربوليوم في هذا الملح فائق الثبات إلى حد لا يسمح له بالتفاعل مع البنزين . كذلك قد تكون الإمالة الفراغية هي التي تمنع Ph_3C^+ من أن يستكمل التفاعل .

(ج) القاعدة القوية NH_2^- تقوم بانتزاع H^+ من Ph_3CH لتعطي كربانيون ثابتاً أحمر-بنيوي اللون Ph_3C^- الذي يزيل لونه بعد ذلك عندما يستقبل H^+ من المحيطة لتحييد H_2O .

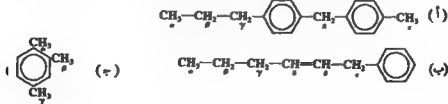


ويزداد ثبات Ph_3C^- لأن الشحنة السالبة تصبح لامركزية وتمتد إلى مواضع الأورثو والبارا في الحلقات الثلاث (مثل أيون الكربوليوم المقابل ، والشقوق الحرة) .

(د) يتم انتزاع Cl^- من Ph_3COCl بواسطة الزنك ويتكون شق أحمر Ph_3C^+ ، ويزول لونه سريعاً في وجود الأكسجين لتحويله إلى فوق الأكسيد .



مسألة ١١ - ٤٢ ترجم ذرات الهيدروجين في مجموعات الألكيل في الهيدروكربونات التالية بالحروف الإغريقية α ، β ، γ ، الخ . احط كل حرف وفقاً عربياً بحيثاً يرقم ١ للأقل ، وذلك بالنسبة للزائدة في سهولة الانتزاع بواسطة ذرة البروم : Be:



أنظر جدول ١١-٢

جدول ١١-٢

α	β	γ	δ	ε
(أ) ١ (°١)	٢ (°٢)	٤ (°٢، بنزلية)	٥ (°٢، بنزلية)	٣ (°١، بنزلية)
(ب) ٢ (°١)	٣ (°٢)	٤ (أليلة)	١ (ثانوية)	٥ (أليلة، بنزلية)
(ج) ٣ (op بالنسبة لمجموعات CH ₃ الأخرى)	١ (mp بالنسبة لمجموعتي ميثيل، أكثر إعاقة)	٢ (أقل إعاقة من β، mp لمجموعي CH ₃)		

مسألة ١١-٤٣ استخدم البيانات + ، - دلالة على الاختبارات الموجبة والسالبة في جولة التفاعلات الكيميائية السريعة التي يمكن استخدامها للتمييز بين المركبات التالية : (أ) كلورو بنزين ، كلوريد بنزيل ، كلوريد سيكلوهكسيل ، (ب) إيثيل بنزين ، ستايرين ، إيثيل أسيتلين .

أنظر جدول ١١-٤ (أ) ، ١١-٤ (ب) .

جدول ١١-٤ (أ)

التفاعلات	كلورو بنزين	كلوريد بنزيل	كلوريد سيكلوهكسيل
سلسلة الحلقة تكون طاردة للحرارة	+	+	—
نواتج اللغمة الكحولية (تعمل راسبا أيضاً من AgCl)	—	+	(جلى) +

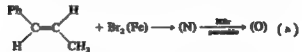
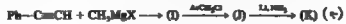


جدول ١١-٤ (ب)

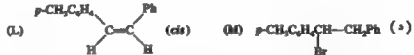
التفاعلات	إيثيل بنزين	ستايرين	إيثيل أسيتلين
Br ₂ في CCl ₄ (يزول اللون)	—	+	+
Ag(NH ₃) ₂ ⁺ (تكون راسب)	—	—	+

مسائل معرفية

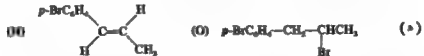
مسألة ١١ - ٤٤ اقترح تركيباً لكل من المركبات المعروفة من (A) إل (O)



(الكين مزدوج أكثر ثباتاً)

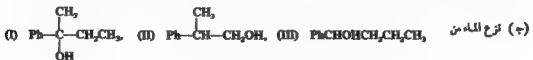


يضيف H^+ في (M) ليحل R^+ أكثر ثباتاً وهو $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}^+\text{CH}_2\text{Ph}$ بدلاً من $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}^+\text{Ph}$ بسبب إزاحة الألكترونات بواسطة مجموعة CH_3 في موضع البار.



يضيف Br في (O) ليحل R^+ أكثر ثباتاً $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}^+\text{CHBrCH}_2\text{Ph}$ ، وهو ينزّل .

مسألة ٤٥ - ١١ من أرقاماً من ١ للأقل إل ٣ للأعلى بالنسبة لترقيم الروماني الدال على المركبات المبينة لتوضيح نشاطها الفينية في التفاعلات المذكورة .

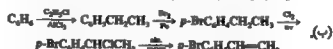
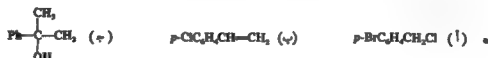


1

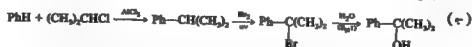
۵-۹۹ جدول

III	II	I	
$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \text{NO}_2 - \text{مقلل ثبات}$	$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \text{Me} - \text{كيت}$	γ	(أ)
γ	$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \text{NH}_2 - \text{كيت}$	$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \text{NO}_2 - \text{مقلل ثبات}$	(ب)
$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \gamma$	$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \gamma$	$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \gamma$	(ج)
$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \text{OCH}_3 - \text{كيت}$	$\text{R}^+ \text{بنزيل} + \text{NO}_2 - \text{مقلل ثبات}$	γ	(د)

مسألة ١١ - ٤٦ : بين كيف تخضع المركبات التالية من البنزين أو الطولوين وأى كواشف غير عضوية أو مركبات الهاليدية لتجربى
 حل : ما لا يزيد عن ثلاث ذرات من الكربون :



يجب أن تكون الرابطة التالية بفاصل مجعل بالقاعدة . وعند استعمال حفص ، كما في حالة نزع الماء من الكحول ، فإن الناتج يعمل في عملية بلورة .

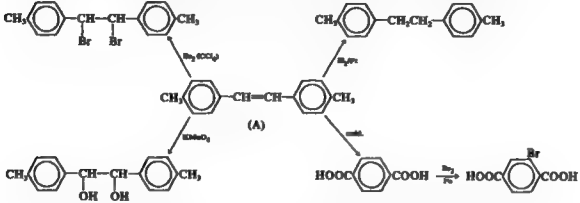


المركب $C_6H_5NO_2$ قليل النشاط ولا يمكن ألكله بواسطة $PhCH_2Cl$.



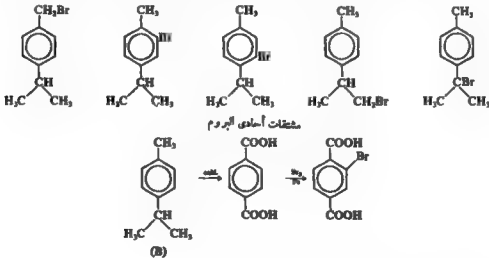
مسألة ١١-١٧ : استخرج الصيغ التركيبية للأزيتات التالية : (أ) (١) مركب $A(C_{10}H_{16})$ يزيل لون كل من البروم و رابع كلوريد الكربون ، و بيرمنجنات البوتاسيوم المائية الباردة . وهو يضيف سكانثاً جزيئياً من الهيدروجن ، ويصلي عند أكسدة بواسطة البرمنجنات الساخنة حمض ثنائي كربوكسيلك و $C_8H_4(COOH)_2$ ، الذي يعطي بدوره ناتجاً من ستيرل أحادي البروم فقط . (٢) ما هي السمة التركيبية غير الوكزة ؟ (ب) الأزيت $B(C_{10}H_{16})$ ، نفس مشتقات محصلة من أحادي البروم $(C_{10}H_{15}Br)$ ووكزة . الألفة القوية للمركب B إلى تكوين مركب حمض $C_8H_6O_4$ ، يعطي بدوره ستيرلا وساحا فقط من أحادي النترو $C_8H_5O_4NO_2$.

- (١) (١) يحتوي مركب A على رابطة ثنائية واحدة لأنه يقسم جزئيه واحد من الهيدروجين . وتتمثل اثنتان درجات الأخرى من عدم التشبع بوجود حلقتين من البنزين . وربما أن الأكسدة تعطي حمض ثنائي الكربوكسيل $C_6H_4(COOH)_2$ ، فإن كل حلقة بنزين يجب أن تكون ثنائية الاستبدال . كذلك بما أن $C_6H_4(COOH)_2$ يعطي مشتقاً واحداً من أحادي البروم ، فإن هذا يعني أن تكون مجموعتا الكربوكسيل $COOH$ في موضع بارا بالنسبة لبعضهما .



(٢) قد يكون المركب سي أو ترانس

- (ب) يجب أن يكون المركب $C_6H_4O_2$ حمض ثنائي الكربوكسيلك $C_6H_4(COOH)_2$ ، وكما في جزء (١) ، تكون مجموعتا الكربوكسيل فيه ، في موضع بارا . وعلى هذا الأساس يكون المركب B - ثنائي الكل بنزين .



مسألة ١١ - ٤٨ حل أيون البنزين في البروم



- لا ، لأن ذرة الكربون المرتبطة بمجموعتي E ، H رباعية الأوجه .

مسألة ١١ - ٤٩ أي من أيسومرات الأرين $C_{10}H_{16}$ يتقدم الأكسدة إلى حمض أرينل كربوكسيلك ؟

- لكن نتأكد المبرحة الجائبة R إلى $COOH$ ، يجب أن يكون بها ذرة هيدروجين بنزلية واحدة على الأقل . ولعلوة الأكسدة يجب أن تكون ذرة الكربون البنزلية ٣ . والأرين هو $C_6H_5C(CH_3)_3$.

الفصل الثاني عشر

الطيف والتركيب

Spectroscopy and Structure

١٢ - ١ مقدمة

تستخدم الخواص الطيفية لتحديد تركيب الجزيئات والأيونات. وتعتبر أطيف الأشعة فوق البنفسجية (uv) ، وتحت الحمراء (ir) والرنين النووي المغناطيسي (nmr) ، وطيف الكتلة (ms) ذات أهمية خاصة. ويتم دراسة الشقوق الحرة بواسطة الرنين المغزلي للإلكترونات (esr).

وتم تحويل الأنواع المختلفة للطاقة الجزيئية مثل العلاقات الإلكترونية أو التذبذبية أو الحركة المتذبذبة لنواة إلى وححدات كمية ، وهي هذا أن بعض حالات الطاقة هي المسموح بها فقط. ويمكن رفع الجزيء من أقل حالات الطاقة (الحالة الأساسية) إلى حالة عليا من الطاقة (الحالة المثارة) بواسطة فوتون (كم من الطاقة) ذو إشعاع كهرومغناطيسي له طول موجي مناسب.

نوع الاضطراب	طول موجة الفوتون	طاقة الطيف الكهرومغناطيسي	المنطقة
إلكترونية	nm ٢٠٠ - ١٠٠	فوق البنفسجية البعيدة	الأشعة فوق البنفسجية البعيدة
إلكترونية	nm ٢٥٠ - ٢٠٠	فوق البنفسجية القريبة	الأشعة فوق البنفسجية القريبة
إلكترونية	nm ٨٠٠ - ٣٥٠	المرئي	المرئي
تذبذبية	μm ٣٠٠ - ١	تحت الحمراء	تحت الحمراء
حركة مغزلية للإلكترون والبروتون	m ١	الراديو	الراديو

ويجوز من طول الموجات (λ) بالنسبة لطيف الأشعة فوق البنفسجية بالنانومتر (nm) (١ نانومتر = ١٠^{-٩} متر) ، وبالنسبة لطيف الأشعة تحت الحمراء بالميكرومترات (كانت تسمى ميكرومترات من قبل) (μm) (١ ميكرومتر = ١٠^{-٦} متر) . وتحدد الترددات (ν) في الأشعة تحت الحمراء بالرقم الموجي σ ، حيث σ = 1/λ . والوحدة المستخدمة عادة للتعبير عن σ هي مقلوب السنتيمتر (١ سم^{-١} = ١٠٠ م^{-١} . ووحدة النظام الدولي الأساسية SI لكل من التردد والطاقة هي الهرتز (Hz) والجول (J) على الترتيب .

مثلاً ١٢-١ (أ) احسب ترددات الضوء البنفسجي والقرص الأحمر إذا كانت أطوالها الموجية هي ٤٠٠ nm ، ٧٥٠ nm على الترتيب (ب) احسب طاقات فوتوناتها وقلل بينها .

٥ (أ) يعرض عن الأطوال الموجية في المادة c/λ ، حيث c = سرعة الضوء = ٣.٠ × ١٠^٨ م^{-١} .

$$\text{الضوء البنفسجي: } \nu = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ م}^{-1}}{400 \text{ nm}} = 7.5 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\text{الضوء الأحمر: } \nu = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ م}^{-1}}{750 \text{ nm}} = 4.0 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

حيث $1710 \text{ Hz} = 1710 \text{ THz} = 1710 \text{ s}^{-1}$. والطول الموجي لقصور البنفسجي أقصر وتردده أعلى.

(ب) عند تمريض الترددات من جزء (أ) في المعادلة $E = h\nu$ ، حيث $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ (ثابت بلانك) نحصل على ما يلي:

$$\text{القصور البنفسجي: } E = (6.626 \times 10^{-34} \times 1710) = 1.13 \times 10^{-30} \text{ J}$$

$$\text{القصور الأحمر: } E = (6.626 \times 10^{-34} \times 430) = 2.85 \times 10^{-31} \text{ J}$$

وتكون فوتونات القصور البنفسجي أعلى طاقة من ميلاتها في القصور الأحمر.

مسألة ١٢-٢ عبر عن المقدار 10° ميكرون و (أ) بالستيمترات ، (ب) بالانجستروم (10^{-10} م) (ج) بالنانومترات ، (د) كم عدد موجي .

$$\text{أ. } 10^\circ = \left(\frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right) (10^{-10} \times 10) = 10^{-8} \text{ cm} \quad (1)$$

$$\text{ب. } 10^\circ = \left(\frac{1 \text{ \AA}}{10^{-10} \text{ m}} \right) (10^{-10} \times 10) = 10 \text{ \AA} \quad (2)$$

$$\text{ج. } 10^\circ = \left(\frac{1000 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right) (10^{-10} \times 10) = 10 \text{ nm} \quad (3)$$

$$\text{د. } 10^\circ = \left(\frac{1 \text{ cm}^{-1}}{100 \text{ m}^{-1}} \right) (10^{-10} \times 10) = 10^{-8} \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{10^{-8} \times 10} = 10^8 \quad (4)$$

عند استخدام طيفيات نموذجي ، يمرض التركيب إلى إشعاع كهرومغناطيسي ذي موجات حسنة الانتشار . ويسجل الإشعاع المار في التركيب ، أو المنعكس بواسطة حل لوسية بيان ضد الطول الموجي أو ضد العدد الموجي . وترسم قمم الامتصاص حل هيئة نهايات صغرى في الأضواء تحت الحمراء ، وحل هيئة نهايات عظمى عادة في أطراف الأضواء فوق البنفسجية .

وتعتمد كمية الطاقة الإشعاعية الممتصة (الامتصاصية absorbance) عند طول موجي معين على ما يأتي :

١- طبيعة التركيب الذي يقوم بالامتصاص .

٢- تركيز المحلول (c) (mol dm^{-3})

٣- طول المسار (l) الذي يمر فيه الضوء

ويجبر من الامتصاصية بالتصوير التابل

$$A = \epsilon cl$$

حيث ϵ هي الامتصاصية المولارية ، وهي خاصية لصيغة بكل مركب . وتعتمد انحراف الطيفية النوعية على الأطوال الموجية عند أقصى امتصاص λ_{max} ، والقيم المقابلة لها ϵ_{max} في النصف على مختلف المركبات .

١٢-٢ الأطياف المرئية وفوق البنفسجية

يتسبب القصور البنفسجي (uv) والقصور المرئي ، في استثارة الإلكترون من أوريجنال جزئي مشحون MO ذي طاقة أقل إلى أوريجنال جزئي محال ذي طاقة أعلى MO^*

بالحرف ■ دليل على عدم الارتباط . ويمكن توضيح هذه الأنواع في النموذج التالي :



وحتى انحصار الطاقة ، فإن أي من هذه الأكتونات يمكن أن يدخل إحدى حالات الاستارة في π تكون مضادة للإرتباط $\pi^* \text{ أو } \pi^+$.
وتعبر جميع الجزيئات على أوربيلات π ، π^+ ، ولكن الجزيئات التي تحوي على أوربيلات π هي فقط التي يتجه بها أوربيلات π^+ .
وتحت الاستارات $\pi^+ \rightarrow \pi^*$ أو $\pi^+ \rightarrow \pi$ وفي أحوال نادرة $\pi^+ \rightarrow \pi$ في الأشعة فوق البنفسجية القريبة وفي المنطقة المرئية من الضوء.
وهي المناطق الخاصة للأصباح العائنة من النباتات . وتكون الأصناف التي تنص في المنطقة المرئية ، ملونة ، ويلاحظ القرن الأسود
فقط عندما يحضر جميع الضوء المرئي .

سؤال ١٢ - ٢ النسبة تخطف الحالات الإلكترونية (الأوربتالات الجزيئية MO) هي :



أذكر ثلاثة انصلاطات الكترونية يمكن لطيف الأشعة فوق البنفسجية أن يكتشفها ، مع ترتيبها تيمناً الزيادة في ΔE

$$1 \rightarrow \mathfrak{g}^+ \leq \mathfrak{g} \rightarrow \mathfrak{g}^+ \leq 1 \rightarrow \sigma^+ \quad \bullet$$

مسألة ١٢ - اذكر جميع الانفصالات الإلكترونية المحتملة لكل من (أ) CH_4 ، (ب) CH_3Cl ، (ج) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.

، $\sigma \rightarrow \pi^0$ ، $\sigma \rightarrow \sigma^0$ (٧) (π^0 لى π نىلا يورلۇر) ، $\pi \rightarrow \sigma^0$ ، $\sigma \rightarrow \sigma^0$ (٨) ، $\sigma \rightarrow \sigma^0$ (٩) ، $\pi \rightarrow \pi^0$ ، $\pi \rightarrow \pi^0$ ، $\pi \rightarrow \sigma^0$ ، $\pi \rightarrow \sigma^0$

سؤال ١٧ - يوضح طيف الأشعة فوق البنفسجية للأستون اثنين λ_{\max} و $\lambda_{\max} = 280$ nm و $E_{\max} = 10$ eV. $\lambda_{\max} = 190$ eV. تعرف على الاضالات الالكترونية لكل منهما. (ب) أيها أكثر شدة من الأخرى؟

(أ) يصاحب طول الموجة الأطول (λ_{\max}) انتقال نو طاقته أقل ($E \rightarrow E^*$) ويحدث الانتقال $E \rightarrow E^*$ عند $\lambda = 190 \text{ nm}$.
(ب) E^* هي أكبر E_{\max} ، ونقطه القيمة الأكثر شدة .

مسألة ١٢ - استنتاج العلاقة بين μ_{max} وبين تركيب الجزء المائي، وذلك من قيم μ_{max} (mm) التالية: أليين (١٧٠)، ٣،١ - يورتاين (٢١٧)، ٢،٢ - ثنائي شيل - ٣،١ - يورتاين (٢٢٦)، ٣،١ - سيكلو هكسا لين (٢٥٦)، ٥،٣،١ - هكسا لين (٢٧٤).

١٥- ينسب ازدواج روابط : في أن تقوم الجزئيات بالانحصاص عند أطوال موجية أكبر

٢- تردد λ كلما ازداد عدد الروابط المزدوجة π .

٣ - تخصص البولينات الحلقية عند أطوال موجية أكبر من تلك التي تخصص عنها البولينات اللاحلقية .

١٠ - يهيب استبدال مجموعات الكيل على $C \equiv C$ بإضافة نحو الأطوال الموجية الأكبر (الإضاءة الحمراء) .

أما $\nu - 17$ كيف تفسر الانعطافات التالية في λ_{max} المركب (III) CH_3X : $\text{Cl} - \text{X}$: (177) Br : (204) :

† (१०५) इ

• الاقترانات لابد وأن تكون من نوع $\sigma^* - \pi$ (مسألة ١٢-٤ (ب)). وعد التنوير من Cl إلى Br إلى I ، تكون الكرويات π (أ) موجودة في مستويات عليا رئيسية للطاقة (الأعداد الكمية الرئيسية هي ٣ ، ٤ ، ٥ على الترتيب) ، (ب) أكثر بعدا عن قوى جذب النواة ، (ج) تصبح استكثارها أكثر سهولة . = يؤدي ذلك إلى حدوث الانحصاص مع زيادة تصاعدي في λ_{max}

مسألة ١٢-١٢ استخدم نظرية الأوربتالات الجزيئية (أنظر شكل ٨-٢) لتفسير السبب في أن λ_{max} للمركب ٣٠١ - يوتادايين أقل من حيثها للأثيلين . (أنظر مسألة ١٢-٦ لبيانات) .

• بالنسبة لمركب ٣٠١ - يوتادايين ، تكون الاستكارة من π_2 ، وهو أقل أوربتال جزيئي مشغول (HOMO) إلى π_2^* ، وهو أقل أوربتال جزيئي غير مشغول (LUMO) . وتكون AE لهذا الاقتران أقل من AE بالنسبة للاقتران $\pi \rightarrow \pi^*$ للأثيلين . ونتيجة لذلك تصبح λ_{max} لمركب ٣٠١ - يوتادايين أقل من λ_{max} للأثيلين .

مسألة ١٢-٩ كيف تتصرف حل الأيسومرين المتشبين لمركب عطليين $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ ، من قيم λ_{max} لكل منهما وهي ٢٩٤ nm ، ٢٧٨ nm على الترتيب .

• أيسومر التمس أقل في الطاقة ، وله أقصر طول موجي . ويعني التوتر الفراغي وجود مجموعتي الفينيل صس في مستوى واحد . وبذلك يقل التأثير الناتج من الازدواج .

مسألة ١٢-١٠ يحص كل من أيسومات $C_6H_5O_2$ الثلاث جزيئين من الهيدروجين لتكوين ه - هكسان . ولايتكون ثنائي أكسيد الكربون و $RCOOH$ من التصلل الأزوني لأي من هذه المركبات . استنتج التراكيب المحتملة للمركبات الثلاثة إذا كانت قيم انحصاصها القصوى في الأشعة فوق البنفسجية هي ١٧٦ ، ٢١١ ، ٢١٦ nm .

• الأيسومات هي هكسادينات . ولايمكن أن يتكون ألين أو الكين لأن CO_2 و $RCOOH$ ليسا من نواتج التصلل الأزوني . ويميز الانحصاص عند ١٧٥ nm إلى ٤١١ - هكسادين المنزول ، وتمحص صس ، وتوالس - ٣٠١ - هكسادينات المزدوجة عند ٢١١ ، ٢١٦ nm على الترتيب .

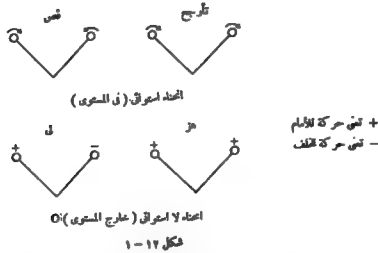
مسألة ١٢-١١ ازدواج الألوان الكلكة هي : بنفسجي - أصفر ، أزرق - برتقالي ، أخضر - أحمر . إذا أصليت بولين أحمر ، وآخر برتقالي ، وثالث أصفر ، فأي منها أكثر ازدواجية وأيا أقل ازدواجية ؟

• يحص البوليين البرتقالي اللون الأزرق ، ويحص البوليين الأحمر اللون الأخضر ، كما يحص البوليين الأصفر اللون البنفسجي . والبوليين الأكثر ازدواجيا في هذه الحالة هو الأحمر وهو الذي يحص اللون ذا الموجة الأطول (اللون الأخضر) . واللون البنفسجي هو أقصرها في طوله الموجي ، وحل ذلك يكون البوليين الأصفر هو أقلها ازدواجية .

١٢ - ٢ طيف الأشعة تحت الحمراء

تتطلب الذرات في الجزيئات ثنائية القطر مثل $H-H$ أو $H-Cl$ بطريقة واحدة ، فهي تتحرك وكأها طريقة زينترك ، قريبا وبسلا من بعضها البعض ، وتسمى هذه الحركة اهتداد الرابطة . أما بالنسبة للجزيئات ثلاثية القطر مثل ثنائي أكسيد الكربون $(O=C=O)$ فلها طريقتان مختلفتان لاهتداد الرابطة . وتضمن طريقة الاهتداد للطنق تحرك كل ذرة أكسجين بعيدا عن ذرة الكربون في نفس الوقت في حين تشغل طريقة الاهتداد غير للطنق تحرك إحدى ذرات الأكسجين نحو ذرة الكربون بينما تتحرك ذرة الأكسجين الأخرى بعيدا عنها .

والجزيئات التي تحتوي على أكثر من ذرتين ، تكون زوايا ودياها دائما المتغير ، وتضع أساليب الاهتداد المذكورة في شكل ١٢-١



وفي أي جزء من الجزيئات تقوم كل رابطة مثل رابطة $O-H$ ، وكل مجموعة من ثلاث ذرات أو أكثر مثل NH_3 ، CH_3 ، بلخصاص الألفة تحت الحمراء عند رقم موجي معين لتعطى حالات استكارة كمية من ذبذبات الانحداس أو التمدد أنظر جداول ١٢ - ١ ، ١٢ - ٢ . والذبذبات التي تنسب تأثيراً في حزم الإزدواج هي فقط التي تعطي حزمة امتصاص ، ويحدد الامتصاص إلى حد ضئيل على البيئة الجزيئية الكلية للرابطة أو بالمجموعة . وتدل حزمة الامتصاص الملاحظة عند طول موجي معين على شخصية الرابطة أو بمجموعة من الروابط في أي جزيء . ويمكن ذلك ، يدل غياب حزمة معينة في طيف ما على عدم وجود الرابطة التي تعطي هذه الحزمة .

وهناك كثير من النظم التي تقع بين ١٤٠٠ ، ٨٠٠ سم^{-١} التي يصعب تفسيرها ، ولكن هذا المدى ، ويسمى عادة منطقة بصمة الإصبع ، ويحبر ذو أهمية خاصة في إثبات تماثل المركبات .

مسألة ١٢ - ١٢ استخدم جدول ١٢ - ١ ، ١٢ - ٢ للإجابة على الأسئلة التالية : (أ) أي أنواع من الروابط تبدو أقوى من غيرها (ب) كيف يمكن مقارنة ترددات الامتداد لكل من الروابط الأحادية والثلاثية والتثلاثية ؟ (ج) كيف تؤثر حالة ذرة الكربون المهجنة على تردد الامتداد للرابطة $C-H$ ؟ (د) ما هو تأثير الرابطة الميروجينية على تردد الامتداد لمجموعة $O-H$ ؟

• (أ) توجد حزم الامتداد لأقوى الروابط عند أقل الترددات أو أقل الأطوال الموجية ، حيث تتوفر معظم الطاقة . وأقوى الروابط هي تلك التي تقع بين الميروجين وعصر أكثر مثل $N-C$ أو O .

(ب) ترتيب التناقص في التردد وفي قوى الرابطة هو الرابطة الثلاثية ($C \equiv C$ ، ٢١٠٠ سم^{-١}) ، والرابطة الثنائية ($C=C$ ، ١٦٨٠ - ١٦٢٠ سم^{-١}) والرابطة الأحادية ($C-C$ ، ٧٠٠ - ١٢٠٠ سم^{-١}) ، وهي ضعيفة جداً ويقل استخدامها في التعرف على المركبات . (ج) تنص أقوى رابطة وهي $H-C_{sp^3}$ عند ٢٢٠٠ سم^{-١} ، وتنص أسفها $H-C_{sp^2}$ عند حوالي ٢٩٠٠ سم^{-١} ، في حين يكون امتداد الرابطة $H-C_{sp}$ عند ٢١٠٠ سم^{-١} . (د) تتسبب الرابطة الميروجينية في حدوث إزاحة لامتداد الرابطة $O-H$ إلى ترددات أقل (٢٩٠٠ سم^{-١} ← ٢٢٠٠ سم^{-١}) ، وتصبح الحزمة كذلك أكبر عرضاً وأقل كثة .

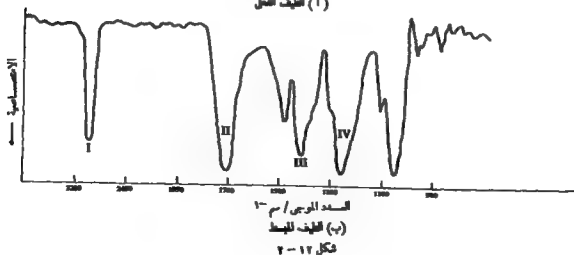
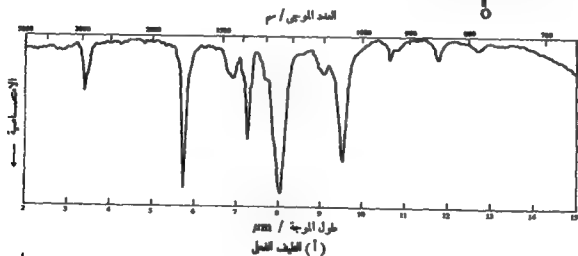
جدول ١٢-١٠ قيم الانكسار تحت الضواء (اعتماد على الألفا)

التركيب	١-٢
C—O (في الأثيرات والكحولات والإسترات)	١٤٠٠ - ١٥٥٠
SO ₂ (في مشتقات أحماض السلفونيك) توجد حزمطان	١٣٦٠ - ١١٥٠
C—H (في الألكانات) طريقة الانحناء	١٤٧٥ - ١٣١٥
NO ₂ (حزمطين)	١٥٠٠ - ١٣٤٠
C=C (في الحلقات الأروماتية) تظهر مادة في عدة قيم	١٦٠٠ - ١٤٥٠
C=C (ليست للألكينات المتشعبة)	١٦٨٠ - ١٦٢٠
C=O (في الألبات O=C—N) توجد حزمطان	١٦٩٠ - ١٦٣٥
C=O (في الألبات والكيتونات والإسترات)	١٧٥٠ - ١٦٩٠
HO—C=O (في الأحماض الكربوكسائية)	١٧٢٥ - ١٧٠٠
Cl—C=O (في كلوريدات الأحماض)	١٨٢٠ - ١٧٧٠
C≡C (ليست للألكينات المتشعبة)	٢٢٠٠ - ٢١٠٠
C≡N	٢٢٦٠ - ٢٢١٠
S—H	٢٥٠٠
C—H (في مجموعة الألبات)	٢٨٠٠ - ٢٧٠٠
O—H (في COOH)	٢٠٠٠ - ٢٥٠٠
C—H (في الحلقة الأروماتية)	٢١٠٠ - ٢٠٠٠
C—H (استيرينية)	٢٣٠٠
C—H (أنيلينية)	٢٠٨٠ - ٢٠٢٠
C—H (في الألكانات)	٢٤٠٠ - ٢٨٠٠
N—H (في الأمينات والألبات)	٢٥٠٠ - ٢٣٠٠
O—H (في ArOH ، ROH ذات الرابطة الهيدروجينية)	٢٦٠٠ - ٢٢٠٠
O—H (بدون رابطة هيدروجينية)	٢٦٥٠ - ٢٦٠٠
O—D	٢١٠٠

جدول ١٢ - ٢ ترددات الإختفاء للهيدروكربونات / سم^{-١}

الكائنات	CH ₃ ١٤٧٠ - ١٤٢٠ ١٣٧٥	= CH ₂ ١٤٧٠ - ١٤٢٠	CH(CH ₃) ₂ زوج متساو القوة ١٣٨٥ - ١٣٧٠ عنه وأولاً ١١٧٠	C(CH ₃) ₃ زوج منه ١٣٧٠ (قوية) ١٣٩٥ (عسرة)
الكينات خارج المستوى	RCH=CH ₂ ٩٢٠ - ٩١٠ ١٠٠٠ - ٩٩٠	R ₂ C=CH ₂ ٩٠٠ - ٨٨٠	RCH=CHR ٧٣٠ - ٦٧٥ (مختلطة) ٩٧٥ - ٩٦٥	
C-H أروماتية خارج المستوى	أحادية الاستبدال ٧١٠ - ٦٩٠ ٧٧٠ - ٧٢٠		ثنائية الاستبدال أروماتية ٧٧٠-٧٢٥ ٧١٠-٦٩٠ ٨١٠-٨١٥ ٨١٠ - ٧٥٠	

مسألة ١٢- ١٢ تعرف على الصمم المرالة بالأرقام الرومانية في شكل ١٢ - ٢ والذي يمثل طيف الأشعة تحت الحمراء لاسيتات الأثيل .



تتبل الوردان البنية الأبعاد الموجبة للإرسال المنخفض ، وهي بذلك لم امتصاص أو حزم . وتميزى القنة رقم I حوال ٢٨٠٠ سم^{-١} إلى امتداد الرابطة $\text{H}-\text{C}^3$ ، أما القنة II عند ١٧٠٠ سم^{-١} فهي تتشأ من امتداد المجموعة



وترجع القنتان III عند ١٤٠٠ - ١٥٠٠ سم^{-١} إلى امتداد روابط $\text{C}-\text{H}$ في حين تتشأ القنة IV التي توجد عند ١٢٥٠ سم^{-١} عن امتداد الرابطة $\text{C}-\text{O}$. ومن السير ، بل ليس عملياً ، أن نحاول تفسير كل حزمة في الطيف .

مسألة ١٢ - ١٤ أى من طرق التخليق التالية لا تنطبق لحزم امتصاص في الأشعة تحت الحمراء ؟

(أ) امتداد CO_2 المتناسق ، (ب) امتداد CO_2 غير المتناسق ، (ج) امتداد $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ المتناسق ، (د) امتداد $\text{C}=\text{C}$ في ألوفو - زيلين ، (هـ) امتداد $\text{C}=\text{C}$ في بلوا - زيلين ، (و) امتداد $\text{C}=\text{C}$ في بلوا - برومو تولوين .

• التخليقات التي لا تسبب تثير في حزم الازدواج لا تنطبق لحزمة امتصاص ، وهذه التخليقات هي (أ) ، (د) وهما متنافستان حول امتداد الروابط .

مسألة ١٢ - ١٥ أشرح الملاحظة التالية . يحلل المحلول المركز من الكحول الأثيل في رابع كلوريد الكربون ، وكذلك محلول جليكول الأثيلين $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ امتداداً عريضاً لرابطة $\text{O}-\text{H}$ بالقرب من ٣٣٥٠ سم^{-١} . وعند تخفيف المحلول برابع كلوريد الكربون ، لا يتغير طيف جليكول الأثيلين ولكن طيف الكحول الأثيل يظهر به امتداد $\text{O}-\text{H}$ حاد عند ٣٦٠٠ سم^{-١} بالإضافة إلى الحزمة العريضة عند ٣٣٥٠ سم^{-١} .

• الرابطة الهيدروجينية في $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ رابطة داخل جزئية (قسم ٢ - ٦) ، وهي لا تتأثر بالتخفيف ، أما الرابطة الهيدروجينية في $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، فهي بين جزئية وعند التخفيف تصد الجزئيات بعضها من بعض ، وتقل الرابطة الهيدروجينية .

مسألة ١٢ - ١٦ أين تتوقع ظهور قم الامتصاص في طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب بلوا - تولوين نتريل $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ؟

• أنظر جدول ١٢ - ٣

جدول ١٢ - ٣

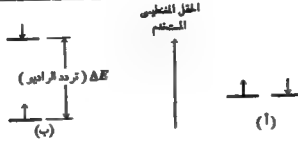
التركيب	١ سم ^{-١}
روابط $\text{H}-\text{C}$ في الألكانات	٢٨٠٠ - ٢٩٠٠
روابط $\text{H}-\text{C}$ الأروماتية	٣٠٠٠ - ٣١٠٠
الحلقة الأروماتية	١٤٥٠ - ١٦٠٠
$\text{C}\equiv\text{N}$	٢٢١٠ - ٢٢٦٠
مستقبل - R	٨١٠ - ٨٣٠

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

١٢ - ٤ الرنين النووي المغناطيسي

أصل الاطيف

الأنوية ذوات العدد الفرضي من البروتونات أو النيوترونات لها حزم مغناطيسية دائم وسلاات كمية من الحركة المغزلية النووية . ومن أمثلة ذلك ذرة الهيدروجين في جزيء ما ، فإن لها حالتان متساويتان من الحركة المغزلية النووية يرمز لها بالأعداد الكمية $(\uparrow) +\frac{1}{2}$ ، $(\downarrow) -\frac{1}{2}$ (شكل ١٢ - ٤) . وعندما يوضع مركب ما في مجال مغناطيسي ، فإن ذوات الهيدروجين به تنظم مجالها المغناطيسي إما مع وإيا ضد المجال المغناطيسي المستخدم سطلة بذلك حالتين متساويتين من حالات الطاقة كما هو موضح في شكل ١٢ - ٣



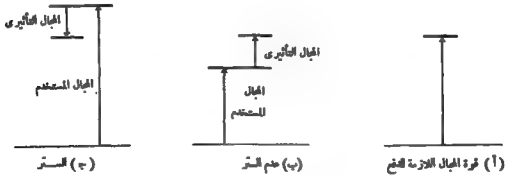
شكل ١٧ - ٣

(ب). وفي حالة الطاقة العالية ، تتظم المجالات المغناطيسية عكس بعضها البعض ، في حين تتظم هذه المجالات في نفس الاتجاه في حالة الطاقة المنخفضة .

ويقع الفرق في الطاقة بين حاثين الحاثين في نطاق تردد موجات الراديو ، ولهذا السبب فإن فوتونات تردد الراديو تتلف أنوية ذرات الهيدروجين من حالات الطاقة السفلى إلى الحالات العليا . ويتناسب التردد اللازم تناسباً طردياً مع المجال المغناطيسي .

ويسهل من الناحية العملية أن تثبت التردد بيناً تغير المجال المغناطيسي المستخدم . ويستخدم في رسم منحنيات طيف الرنين النووي المغناطيسي γ الإشعاع ضد قوة المجال المغناطيسي . وسرعان ما تعود الأنوية المستثارة إلى حالتها المنخفضة ذات الطاقة الأقل ، عند إزالة موجات الراديو ، ويملك يمكن استخدام نفس البنية للوصول على أطراف متكررة .

وتعتبر دراسة الرنين النووي المغناطيسي ذات فائدة خاصة ، لأن ذرات الهيدروجين لا تتقدم كلها بتغير حركتها المغزلية بنفس المقدار عند استخدام نفس المجال المغناطيسي ، وذلك لأن الطاقة المصنعة تمتد على نوع الروابط المحيطة بالذرات الهيدروجين . وليس من الضروري أن يكون المجال المغناطيسي الذي يصل إلى ذرة الهيدروجين (تشر به القوة) هو نفسه المجال الناتج من المغناطيسي ، وذلك لأن الألكترونات الموجودة في الرابطة التي تتصل بالهيدروجين ، وكذلك الألكترونات الأخرى الموجودة في روابط π المجاورة تؤثر هي الأخرى على ذرة الهيدروجين بمجالها المغناطيسي الخاص . وقد يتعارض هذا المجال التأثيري مع المجال المستخدم أو قد يقوى به ، وعلى ذلك يكون المجال الذي تشر به ذرة الهيدروجين عبارة من حسيمة كل من المجال المستخدم والمجال التأثيري كما يوضح من شكل ١٧ - ٤ .



شكل ١٧ - ٤

وعندما يتبقى المجالان ببعضها البعض كما في شكل ١٧ - ٤ (ب) ، فإن مجالاً صغيراً يمكن استخدامه في إدارة ودفع البروتون ، ويعرف البروتون في هذه الحالة بأنه غير مسعود "desaturated" وهو يمتص أكثر في المجال للمغناطيسي (أي في مجال مغناطيسي أقل قوة) . وعندما يتعارض المجالان كما في شكل ١٧ - ٤ (ج) ، فإنه يلزم استخدام مجال أكثر قوة ، ويقال حينئذ أن البروتون مسعود "saturated" ويمتص أكثر في المجال المرتفع . وتسمى مثل هذه الإزاحات في موضع امتصاص الرنين النووي المغناطيسي بسبب تنوع البنية المحيطة بالذرات الهيدروجين بالإزاحة الكيميائية .

ولكل ذرة هيدروجين غير متكافئة إزاحة كيميائية خاصة بها مميزة لها ، وهي تؤدي إلى ظهور قمة فردية أو تجمع لمدة قم . وهمكم على تكافؤ أي ذرة هيدروجين ، استبدال كل منها ، بالتبادل ، بمجموعة X ، فلذا كانت مشتقات X الناتجة هي نفسها في الحالتين ، دل ذلك على تكافؤ ذرة الهيدروجين . أما إذا أدى استبدال كل ذرة هيدروجين في مجموعة CH_3 إلى تكوين ديسايزيوريين ، كان ذلك دليلا على عدم تكافؤ هاتين الذرتين .

مسألة ١٧ - ١٧ أي من الذرات التالية ليس لها وزن نووي مستطلي ؟ ^{15}P ، ^2H ، ^{15}N ، ^{32}S ، ^{12}C ، ^{31}P ، ^{14}N ، ^{16}O ، ^{12}C ؟

ه الذرات التي تعبر على عدد فردي من البروتونات أو النيوترونات أو كليهما ، فبر ذرات شحيحة بالنسبة لرتين النوى المستطلي . والذرات غير الشحيحة هي ^{12}C (6p, 6n) ، ^{16}O (8p, 8n) ، ^{32}S (16p, 16n) . ولكلف من نقاط لرتين النوى المستطلي الذرات الأخرى ، مثل ^1H ، يجب إجراء تعديل في صياغة لرتين النوى المستطلي وذلك لأن الخلف يتغير على تردد موجات الراديو الخاص بكل لولة .

مسألة ١٨ - ١٨ كم عدد أنواع ذرات الهيدروجين في (أ) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ب) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ج) ، $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ؟ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (ز) ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (و) ، $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (د) ، $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (د)

ه (أ) نوع واحد (جميع الذرات متكافئة) .

(ب) نوعان : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

(ج) أربعة أنواع : $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(د) نوع واحد (جميعها متكافئة)

(د) أربعة أنواع :



ولا تتكافأ ذرات الهيدروجين في المجموعة $\text{CH}_2=$ ، لأن إحداها صا بالنسبة لمجموعة الكيل والأخرى لرائس . ويسهل استبدال H^a بمجموعة X أيسمر اللس ، في حين يؤدي استبدال H^b إلى تكوين أيسمر الترائس .

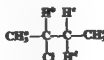
(و) ثلاثة أنواع : ٧ أودثر ، ٢ سينا ، وواحدة فلورا .

(ز) يوجد نظرياً ثلاثة أنواع من ذرات الهيدروجين الأروماتية كما في (و) . وفي الواقع ، لا تتكافأ ذرات هيدروجين الحلقة كبيراً بمجموعات الاكسيل ، وهي تكاد تكون متكافئة . ويوجد نوعان : $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

مسألة ١٩ - ١٩ كم عدد أنواع ذرات الهيدروجين للمتكافئة في كل مما يلي ؟

(أ) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ (ب) $p\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_3$

(أ) خمسة أنواع كما هو موضح :



لا تتكافأ ذرات الهيدروجين في مجموعة CH_2 نظراً لوجود ذرة كربون كيرالية ، ويؤدي استبدال H^c ، H^d ، كل على حدة ، بواسطة X إلى تكوين ديسايزيوريين

(ب) ثلاثة أنواع : جميع ذرات الهيدروجين الأروماتية الأربع متكافئة ، وكذلك الذرات الست الموجودة في مجموعتي الميثيل ، والذرات الأربع في مجموعتي CH_2 .

سألة ١٢ - ٢٥ كم عدد أنواع ذرات الهيدروجين في أيسومرات ثلاثي ميثيل سيكلوبروبان ؟

• ثلاثي ميثيل سيكلوبروبان له ثلاثة أيسومرات ، وهي موضحة وبها ذرات هيدروجين مرقاة ليبان لوجه الاعطاف أو التكافؤ بينها .



١،١-١،١،١-ثلاثي ميثيل سيكلوبروبان

(I)



٢،١-٢،١-ثنائي ميثيل سيكلوبروبان

(II)



٢،١-٢،١-ثنائي ميثيل سيكلوبروبان

(III)

تختلط كل من H^a ، H^b في المركب II ، وذلك لأن H^c تكون في موضع سى بالنسبة لمجموعي الميثيل في حين أن H^a تكون في موضع فرانس . وكذلك ذراتا الهيدروجين في مجموعة CH_2 في المركب III ، وكلاهما سى بالنسبة لمجموعة ميثيل وفرانس بالنسبة لمجموعة الميثيل الأخرى .






الانزياح الكيميائي (CHEMICAL SHIFT)









تتأثر مواضع الترم (الإزاحة الكيميائية) بنسبتها إلى نقطة مختلة كرجح تتج من ذرات الهيدروجين في رباعي ميثيل سيلان $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ وتسمى هذه النقطة المستخدمة كرجح قيمة قدرها ٨ = صفر ppm (جزء من المليون) أو ٢ = ١٠ ppm ، وكلا المقياسين صالحان للاستخدام ، ولكن قيم ٨ متروك بها دولياً حيث ٨ = ٢ + ١٠ ، وكلما زادت قيمة ٨ ، أو صغرت قيمة ٢ ، ظهرت القمة عند مجال أقل . . .

ويمكن ذكر بعض الخصائص العامة التي تتعلق بالتركيب الجزيئي والإزاحة الكيميائية (أنظر جدول ١٢ - ٤) :

- ١ - الذرات سالبة الكهربية مثل N ، O ، X تقلل من ستر الهيدروجين ، ويتناسب مدى التقليل من الستر تناسباً طردياً مع سلبية ذرات N ، O ، X ، ومع مدى اقتراب هذه الذرات من الهيدروجين .

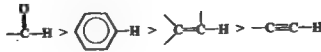
جدول ١٧ - ٤ الإزاحة الكيميائية البروتون

صفة البروتون (تحت خط)	τ/ppm	δ/ppm
 بروميد	٧,٥-٦	٢,٥-٤
 كلوريد :	٧-٦	٣-٤
 كحول :	٦,٦-٦	٣,٤-٤
 فلوريد :	٥,٥-٦	٤,٥-٤
 إستر (I) إلى αH ولا كية O :	٦,٢-٥,٩	٣,٧-٤,١
 أمين :	٩-٥	١-٥
 هيدروكسيل	٩-٤,٥	١-٥,٥
 أوليدين :	٥,٤-٤,١	٤,٦-٥,٩
 أرومات :	٤-١,٥	٦-٨,٥
 الفخيد :	صفر-١	٩-١٠
 كربوكسيل :	(٢-)(٥,٥)	١٠,٥-١٢
 فينول :	٦-(٢-)	٤-١٢
 إثيرل :	(٧-)(٥-)	١٧-١٥

صفة البروتون (تحت خط)	τ/ppm	δ/ppm
 سيكلوبروبان	٩,٨	٥,٢
 أولي :	٩,١	٥,٩
 ثانوي :	٨,٧	١,٣
 ثلاثي :	٨,٥	١,٥
 أليل :	٨,٣	١,٧
 إيريدي : Ha	٦-٨	٤-٢
 إستر (II) إلى αH أو C=O :	٨-٧,٨	٢-٢,٧
 حمض كربوكسيل : αH	٨-٧,٤	٢-٢,٦
 كربونيل : αH	٨-٧,٣	٢-٢,٧
 أسيثيلين	٨-٧	٢-٣
 أليل :	٧,٨-٧	٢,٧-٣
 إثير : αH	٦-٦,٧	٤-٣,٣

٢-الكثرونات الحلقة الأروماتية ومجموعات $\text{C}\equiv\text{C}$:

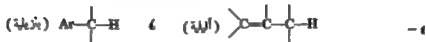
فقد إلى علم ستر ذرة الهيدروجين المرتبطة بها ، وترتيب علم ستر هو :



٣- ذرة الكربون في مجموعة

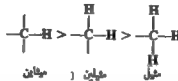


ساحة للألكترونات وتقلل من ستر ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرات الكربون المجاورة كما في



ذرات الهيدروجين عديدة الستر لوجود مجموعة Ar- وهي مجموعات ساحة للألكترونات بالإزاحة التأثيرية .

٥- يكون ترتيب مجموعات الألكيل بالنسبة لتناقص المجال كما يلي

٦- تقوم الذرات موجبة الشحرب مثل السليكون في ستر ذرات الهيدروجين . ويتم ستر ذرات الهيدروجين في مركب $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ إلى حد بعيد ، وهي تحتاج إلى مجال مرتفع جداً إلى درجة تجعلها موزولة تماماً عن جميع الأنواع الأخرى من ذرات الهيدروجين ، ولهذا السبب يستعمل مركب $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ مرجحاً داخلياً .

٧- ذرات الهيدروجين المتصلة بمجموعة السيلكو يروبان ، وذلك التي تقع في ساحة نظام أروماتى تمير شديدة الستر ، وهى تكون لبعضها ٨ سالبة الشحنة .

مساحات القيم النسبية ، احصاء ذرات الهيدروجين :

تناسب المساحة التي تقع تحت منحنى إزاحة ما تناسب طردياً مع عدد ذرات الهيدروجين المتكافئة التي تسبى هذه الإشارة . ومن أمثلة ذلك المركب $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ الذى يوجد به خمسة بروتونات أروماتية (a) ، وبرتوتين بنزيلين (b) ، وقسمه بروتونات متكافئة في مجموعات المائيل (c) . ويوضح طيف الرنين النووي المنطسى ثلاث قمم للأشكال الثلاثة المختلفة من الهيدروجين وهي تظهر عند (a) $\delta = 7.1$ (هيدروجين أروماتى) ، (b) $\delta = 2.2$ (هيدروجين بنزيل) ، (c) $\delta = 0.9$ (هيدروجين ^١٣) . والمساحات النسبية التي تقع تحت هذه القيم هي $\delta : c : b : a = 9 : 2 : 5$. ويقوم جهاز الرنين النووي المنطسى بتكامل هذه المساحات كما يلي : عندما لا تكون هناك إشارة ، يقوم الجهاز برسم خط أفقى ، وعند الوصول إلى إشارة يصعد هذا الخط رأسياً ، ثم يسرى عندما تنتهى الإشارة . وتسمى المساحة من حافة إلى أخرى المساحة النسبية . أنظر مسافة ١٢ - ٦٢ للاطلاع على طيف خطي الرنين النووي المنطسى يوضح التكامل .

مسألة ١٢ - ٧١ اقترح تركيباً للمركب $(\text{C}_9\text{H}_{12})$ الذى يعطى لشارين الرنين النووي المنطسى عند $\delta = 7.1$ ، 2.2 ، 0.9 ،

٩ ppm .

• تبين القيمة ٧,١ ذرات الهيدروجين المتصلة بحلقة البنزين. وتبين القيمة وجود ثلاث ذرات كربون أخرى وهي قد تتصل بالحلقة كما هو موضح فيما يلي (مع افتراض أنه ملاك كان المركب الكليل بنزين ، فإن جميع ذرات الهيدروجين الأروماتية تكون متكافئة) .

(١) ثلاث مجموعات مثيل في ثلاث مثل بنزين $(CH_3)_3C_6H_3$

(٢) مجموعة CH_3 وأخرى CH_2CH_3 في $CH_3CH_2C_6H_4CH_3$

(٣) مجموعة $CH_3CH_2CH_2$ في $C_6H_5CH_2CH_2CH_3$

(٤) مجموعة $CH(CH_3)_2$ في $C_6H_5CH(CH_3)_2$

ويمكن استبعاد المركبين (١) ، (٤) وذلك لأنها يسلطان إشارتين ، وثلاث إشارات على الترتيب بدلا من الإشارات الأربع الملاحظة . وعلى الرغم من أن المركب (٢) يعطى أربع إشارات ، إلا أن ذرات الهيدروجين H^a ، H^b عبارة عن ذرات بنزلية مختلفة ، ويجب أن يعطى هذا المركب إشارتين في المنطقة ٢,٠ - ٢,٢ ppm بدلا من الإشارة المفردة الملاحظة ، وبذلك يمكن استبعاد المركب (٢) . والمركب (٣) هو المركب الوحيد الذي يعطى الإشارات الأربع الملاحظة عمليا . مع الإضافة الكيميائية المناسبة .

مسألة ١٢ - ٢٢ ما هو المركب (C_7H_8O) الذي يعطى إشارات الرنين النووي المنطوق عند $\delta = ٧,٣$ ، $٤,٤$ ، $٣,٧$ ppm ذات الشدة النسبية ٧ : ٢,٩ : ١,٤ على الترتيب ؟

• الشدة النسبية لأنواع الثلاثة المختلفة من ذرات الهيدروجين تصبح ٥ : ٢ : ١ عند تقسبها على ١,٤ . وبما أن خمس ذرات من الهيدروجين تسام في $\delta = ٣,٧$ ، وتساهم ذرتان من الهيدروجين في $\delta = ٤,٤$ ، بينما تساهم ذرة واحدة من الهيدروجين في $\delta = ٧,٣$. ويبلغ مجموع هذه الفئات ثمانية مما يتفق مع صيغة المركب . ولذا فإن النسب الأولى عند $\delta = ٧,٣$ ، ذرات أروماتية ، وهي تتل على وجود حلقة بنزين C_6H_5 في المركب . وبمثل الجزء الباقي من المادة المجموعة CH_2OH ، ذرة الهيدروجين التي أصطت القيمة $\delta = ٣,٧$ جزء من مجموعة OH ، في حين أن ذرة الهيدروجين عند $\delta = ٤,٤$ ذرتان بنزيلتان في موضع ألفا بالنسبة لمجموعة الهيدروكسيل . والمركب هو الكحول البنزيلي $C_6H_5CH_2OH$.

PEAK SPLITTING; SPIN-SPIN COUPLING

انقسام القمم ، التمازج الحركي المغزلي

نتيجة لادماج الحركة المغزلية ، فإن معظم أطياف الرنين النووي المنطوق لا تظهر بها قم بسيطة ، ولكن تظهر بها مجموعات من القمم التي تميل إلى التجمع حول بعض قم δ معينة . ولكن نرى الكيفية التي يتم بها هذا الإزدواج ، دعنا نختبر الفئات الجزئية التالي .



التي توجد في عدد كبير جدا من الجزيئات المتشابهة . وقد تراج الإشارة الناشئة من H^b قليلا إما تجاه المجال المرتفع وإما تجاه المجال المنخفض ، ويحدث ذلك على ما إذا كانت الحركة المغزلية لذرة الهيدروجين H^a في عكس اتجاه المجال المستخدم أو في اتجاهه . وبما أن ذرة الهيدروجين H^a تكون مركبا المغزلي في نصف عدد الجزيئات في اتجاه \uparrow وفي النصف الآخر في اتجاه \downarrow ، فإن ذرة الهيدروجين H^b تظهر على هيئة إشارة مزدوجة بدلا من إشارة مفردة . وبما أن هذا التأثير متبادل ، فإن ذرة الهيدروجين H^a تسببان كذلك انقسام إشارة H^b ، وبذلك تكون هناك أربع حالات مغزلية متساوية الاحتمال تقريبا للزوج الهيدروجيني H^aH^b :



ونظراً لأن المجالين للمغزليين اللذين في الوسط ، هما نفس الأثر ، فإن الإشارة الصاعدة من H^a تنقسم إلى ثلاثية شتتها النسبية ١ : ٢ : ١ . أما في الفئات الجزئية



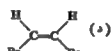
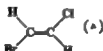
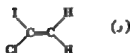
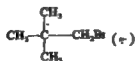
تظهر ذرات الهيدروجين الثلاث H^b على هيئة إشارة زوجية بسبب تأثير ذرة الهيدروجين المقردة H^a ، ولكن ذرة الهيدروجين H^c تظهر على هيئة إشارة رباعية تحت تأثير ذرات الهيدروجين الثلاث H^b التي قد تكون مركبها المنزلية كما يلي :



وتتكامل هذه الإشارة الرباعية بأكلها للذرة هيدروجين واحدة .

ويحدث ازواج الحركة المنزلية عادة ، وليس دائماً ، بين ذرات الهيدروجين غير المتكافئة التي تقع على ذرات متجاورة . وبصفة عامة ، إذا كان هناك عدد n من ذرات الهيدروجين المتكافئة التي تؤثر في ذرة إسخى ذرات الهيدروجين الموجودة على ذرة كربون مجاورة ، فإن هذه القمة تنقسم إلى $n + 1$ من القمم . والإشارة المتعددة المتناسقة ، ما هي إلا حالة مثالية ، وهي لا تشاهد دائماً في التجارب العملية .

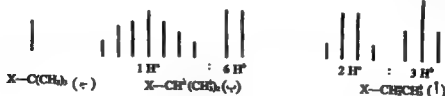
مسألة ١٢ - ٢٢ في أي من الجزيئات التالية يمكن مشاهدة ازواج الحركة المنزلية ؟ وإذا كان انقسام القمم مشاهداً فاذكر نمط كل نوع من ذرات الهيدروجين .



• لا يلاحظ انقسام القمم في (ا) أو في (د) لاحتواء كل منهما على ذرات هيدروجين متكافئة ، وكذلك لا يلاحظ في (ج) لعدم وجود ذرات هيدروجين غير متكافئة على ذرات كربون متجاورة . أما في (ب) فإن ذرتي الهيدروجين في مجموعة CH_2 غير متكافئتين ، وتنقسم إشارة كل منهما إلى ثلاثية ($3 = 1 + 2$) . وذرتا الهيدروجين في (هـ) غير متكافئتين وتنقسم كل منهما إلى إشارة مزدوجة . وفي (و) تكون ذرتا الهيدروجين القابضين غير متكافئتين لأن واحد منهما سس بالنسبة للذرة الكلور والآخر سس بالنسبة للذرة البروم ، وتنقسم كل منهما إلى إشارة مزدوجة ، وفي هذه الحالة تقع ذرتا الهيدروجين المتقاطعتان على نفس ذرة الكربون .

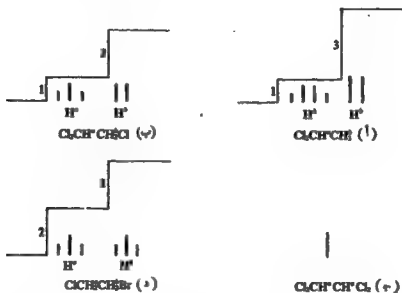
مسألة ١٢ - ٢٤ ارسم غطط لأنماط الازواج توضح فيه الإزاحات الكيميائية النسبية المشاهدة لكل من المبرومات الألكيلية التالية : (ا) أثيل ، CH_3CH_2- ، (ب) إيسوبروبيل $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ، (ج) إيزوبوتيل ثلاثي $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$.

• انظر شكل ١٢ - ٥ .



مسألة ١٢ - ٢٥ ارسم طيف الرنين النووي المتكامل المتوقع (كما في مسألة ١٢ - ٢٤) الذي يوضح التكامل لكل من (ا) $1,1,1$ -ثلاثي كلورو إيثان ، (ب) $1,1,1$ -ثلاثي كلورو إيثان ، (ج) $1,1,1,1$ -رباعي كلورو إيثان . (د) 1 -برومو - 2 -كلورو إيثان .

• انظر شكل ١٢-٦. ذرات الهيدروجين H^a في (د) تظهر في مجال أقل من H^b لأن ذرة الكلور سامة للإلكترونات أقوى من ذرة البروم.



شكل ١٢-٦

مسألة ١٢-٢٦ لماذا يلاحظ انقسام القسم في ٢-مethyl برومين ولا يلاحظ في ١-كلورو-٢،٢-ثنائي ميثيل بروبان ؟

• في المركب $(CH_3)_2C=CH_2Cl$ ، لا ترددج ذرات الهيدروجين H^a ، H^b ، لأنها لا تقع على ذرات كربون متحلورة، وتعتبر بعيدة جداً عن بعضها البعض. أما في المركب



فإنه بالرغم من أن H^a ، H^b لا تقسم على فرق كربون متحلورين، إلا أن الازدواج ينتقل خلال الإلكترونات π .

مسألة ١٢-٢٧ يزدوج الفلور مع الهيدروجين بنفس الطريقة التي تعمل بها ذرات الهيدروجين الأخرى. تتباً بالانقسام التي يحدث في طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب ٢،٢-ثنائي فلورو بروبان

• في المركب $CH_3CF_2CH_3$ ، تقوم ذرات الفلور بقسمة ذرات الهيدروجين H^a إلى ثلاثة ١ : ٢ : ١، وعند تعيين إشارة الفلور بمسار خاص، سجد أنها إشارة سلبية.

مسألة ١٢-٢٨ ما يمثل الديوتيريوم أية إشارة في طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني وهو لا يؤدي كذلك إلى حدوث انقسام البروتونات المحلورة. وهكذا تبدو ذرات الديوتيريوم وكأنها غير موجودة على الإطلاق. ما هو الفرق بين طيف الرنين النووي المغناطيسي لكل من CH_3CHDCl ، CH_3CH_2Cl ؟

• أنظر مسألة ١٢-٢٤ (١) للاطلاع على طيف CH_3CH_2Cl . أما مركب CH_3CH^aDCl ، فله إشارة مزدوجة الهيدروجين H^a ، كما أن له إشارة رباعية الهيدروجين H^b في المجال المنخفض.

مسألة ١٢ - ٢٩ الشكل الفرضي المضاد الثابت لمركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ يظهر به عدم تماثل بين ذرات الهيدروجين في جسيمه المثلل .



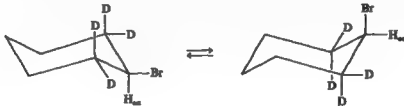
وتوجد ذرة الهيدروجين H^a في وضع مضاد بالنسبة لذرة الكلور في حين أن ذرة الهيدروجين H^b توجد في وضع جوش . ما السبب في أن H^a تسلي إشارة مختلفة عن إشارات ذرات الهيدروجين H^b ؟ (بهلا من ذلك ، تسلي ذرات الهيدروجين الثلاث إشارة ثلاثية متكافئة) .

• يتم الدوران حول الرابطة $\text{C}-\text{C}$ بسرعة في درجات الحرارة المتداخلة . ويعتبر قياس طيف الرنين النووي المغناطيسي بالمطياف عملية بطيئة نوعاً ما . ولهذا فإن المطياف يقاس متوسط الحالات التي قد يوجد عليها الجزيء ، وهي تتشابه بالنسبة لكل ذرة هيدروجين :

١/ مضاد ، ٢/ جوش .

مسألة ١٢ - ٣٥ ما هي المطبوعات التي تستنتجها من أن إشارة واحدة في طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب C_6H_6 - رباعي ديوتيريوموميثيل هكسان تتغير إلى إشارتين صغيرتين إذا ما عين الخليف في درجات الحرارة المنخفضة ؟

• عندما تغير الحلقة شكلها الفراغي من أحد أشكال المقعد إلى شكل آخر ، فإن البروتون المتصل بالمجموعة $\text{Br}-\text{C}-\text{H}^a$ يغير وضعه ، من الموضع الرأسي إلى الوضع الاستوائي (شكل ١٢ - ٧) . ولكل من ذرة الهيدروجين الرأسية والاستوائية إزاحة كيميائية مختلفة ، ولكن عند درجة حرارة الغرفة ، تلف الحلقة بسرعة كبيرة بما لا يسمح لآلة باكتشاف الفرق ، ولهذا فإن الآلة تقيس الحالة المتوسطة . أما عند درجات الحرارة المنخفضة ، فإن العملية تصبح بطيئة بدرجة تكفي السباح لآلة بالتقاط إشارات H^a_{ax} (الرأسية) ، H^a_{eq} (الاستوائية) المختلفتين . وتستخدم ذرات الديوتيريوم لتأكيد أن الهيدروجين تحت الدراسة يسلي إشارة مفردة .



شكل ١٢ - ٧

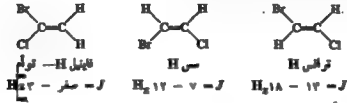
قوابض الازدواج

يبين شكل ١٢ - ٨ ملخصاً لطيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ باستخدام خط رأسي لكل ذرة . وتكون المسافات الفاصلة بين الخطوط في الإشارة المتعددة ثابتة بشكل عملي ، وطورة على ذلك ، تكون المسافة الفاصلة بين كل إشارة متعددة مزدوجة ثابتة كذلك . وتسمى هذه المسافة الثابتة بثابت الازدواج J ويعبر عنه بالهرتز Hz . وتعتمد قيمة ثابت الازدواج على العلاقات التركيبية للذرات الهيدروجين المزدوجة وهو يستخدم كأداة نافعة لإثبات التركيب . ويعبر عن جدول ١٢ - ٥ على بعض القيم النموذجية .



شكل ١٢ - ٨

مسألة ١٧-٢١ للركب C_2H_2BrCl له إشارتان مزدوجتان ، $J = ١٦ \text{ Hz}$. اقترح تركيباً لهذا المركب .
الاحتمالات الثلاثة التي توضح قيم J لإشارتين مزدوجتين هي :



وتسمى هذه الحالات ح α يسو α فانيل .

جدول ١٧ - ٥

J/Hz	أنواع ذرات الهيدروجين
≈ ٧	$\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ (دوران حر حول $\text{C}-\text{C}$)
$١٨ - ١٧$	فانيل
$١٧ - ٧$	س
$\text{صفر} - ٧$	فانيل
$٩ - ٩$ $٢ - ١$ $\text{صفر} - ١$	ذرات هيدروجين الفانيل أروتر ميتا بارا

MASS SPECTROSCOPY

١٢ - طيف الكتلة

قد يفقد الجزيء إلكترون عند تعريضه لطاقة كافية ليحلى شحاً - كاتيون ، وقد يفرض هذا الكاتيون بعد ذلك إلى تقطيع روابطه المتقطعة . ويحل هذه العمليات من طيف الكتلة أداة نفعية لإثبات التركيب . ويتم تحويل الجزيئات الأصلية (RS) وهي في حالتها البنائية ، إلى أيونات بواسطة شحاح من الإلكترونات النشطة (e^-) .



فئات أيون الشح الكاتيوني الأصل الجزيء الأصل

وقد يفقد بعد ذلك عدد من الشقوق الكاتيونية الأصلية الناتجة ($R \cdot S^+$) لتصل كاتيونات أخرى وبعض الأصناف المتعادلة . وتصلح فئات الأيونات هي الأخرى أن تعمل بعد ذلك في عمليات انكسار الروابط ، تحل بذلك كاتيونات أخرى أصغر حجماً

ويص الأستاف المتأدلة الأخرى . وتصل هذه الأيونات المتلفة قما حادة في منحنى طيف الكتلة عند قم مية من m/e (تأج قسة الكتلة m عل الشحنة e) ، ويغل الارتفاع القسرى (الشدة) طده القسم ، الوفرة النسبية الى توجد بها هذه الكاتيونات . وتبلغ شحنة معظم الكاتيونات $+1$ (شحنة موجبة واحدة) ولذا فإن أغلب القسم يمكن أن تمثل ككل هذه الكاتيونات . وتصل عملية التفصيت إلى تكوين البكتيونات الأكثر ثباتاً ، ولذا فإن أكثر الكاتيونات وفرة هي أكثرها ثباتاً .

وتعتبر أكبر قم m/e للشامدة مظلة القوزن الجزئى الجزئى الأصل (RS) ، إلا إذا حدث وتفتت جميع الأيونات الأصلية ، وهذا نادر المألوف . ويتألف هذا القسم من الوجود الطبيعي للتأثر في المركب الأصل ، حيث تبلغ فرصة الطور عل ذرة كربون ^{12}C في أى جزئ عضوى حوال ١,١١ ٪ ، في حين تبلغ فرصة الطور عل ذوتين عضيتة جعاً ويمكن إهماله . وعل هذا فإن الآلة تكتشف قة صغيرة عند $m/e + 1$ بسبب وجود المركب الأصل المصى عل كربون ^{12}C . وتبلغ فرص الطور عل ^1H في أى جزئ حلاً ضئيلاً يمكن إهماله .

وتعتبر الشكل والتركيب المحصلة للفتات الكاتيونى ، خاصة تلك الأكثر ثباتاً ، إشارات تكل عل تركيب الجزئى الأصل ، ومع ذلك ، فقد تؤدي الكاتيونات إلى تعقيد هذه الظيررات .

ويعتبر طيف الكتلة ، ظل طيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء ، من الخواص القليلة المستعملة في التعرف عل المركبات المعروفة وغير المعروفة .

مسألة ١٢ - ٢٢ (أ) ما هي الصيغ التركيبية المحتملة عل الكربون والهيدروجين فقط الى يمكن أن تتناسب مع كاتيون له m/e تساوى (i) ٤٣ ، (ii) ٦٥ ، (iii) ٩١ ؟ (افترض أن $e = +1$) . (ب) ما هي صور الأيونات N ، H ، C ، الى تفسر قم m/e التالية : (i) ٤٣ ، (ii) ٥٧ ؟ (افترض أن $e = +1$) .

- (أ) اقم عل ١٢ تتصل عل عدد ذوات الكربون ، ويغل الوزن الباقى ذوات الهيدروجين . (i) C_2H_7^+ ، (ii) C_2H_5^+ ، (iii) C_2H_3^+ .
(ب) (أ) هل وجود ذرة واحدة من النتروجين ، فإنه بطرح ١٤ تلقى كتلة قيسماً ٢٩ ، ويبنى هذا وجود ذوتين من الكربون (كتلتهما ٢٤) ، وعل هذا فالصيفة هي $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}^+$. وإذا وجدت ذرتان من النتروجين ، فالصيفة هي CH_3N_2^+ (ii) أو CH_2N_2^+ أو $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}^+$ أو $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2^+$.

مسألة ١٢ - ٢٢ (أ) هل الأيونات الأصلية (الجزئية) RS^+ للهيدروكربونات لما قم m/e فردية ؟ (ب) إذا اصى RS^+ عل الكربون والهيدروجين والأكسجين فقط ، فهل تكون قيمة m/e لهذا الكاتيون فردية أم زوجية ؟ (ج) إذا اصى RS^+ عل الكربون والهيدروجين والنتروجين فقط ، فهل تكون قيمة m/e فردية أم زوجية ؟ (د) لماذا لا يمكن أن تكون C_2H_7^+ الصيفة المطلقة لأيون له $m/e = 41$ ، وماذا يكون هذا الأيون ؟

- (أ) لا . يجب أن تعصى الهيدروكربونات وأيوناتها الأصلية عل عدد زوجى من ذوات الهيدروجين :
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_{2n+2}$ ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{H}_{2n+2}$ ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_{2n+2}$ ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{H}_{2n+2}$. وبما أن الكتلة النسبية لذرة الكربون زوجية (١٢) فإن قيمة m/e يجب أن تكون زوجية .

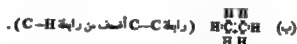
(ج) وجود الأكسجين في صيغة ما لا يغير نسبة الكربون إلى الهيدروجين ، وبما أن كتلة الأكسجين زوجية (١٦) فإن كتلة RS^+ المصى عل C ، H ، O يجب أن تكون زوجية .

(ج) وجود كل ذرة من النتروجين (١٤) يقتضى وجود ذرة هيدروجين إضافية ($\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_{2n+2}\text{N}$ ، $\text{C}_2\text{H}_3\text{H}_{2n+2}\text{N}$ ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_{2n+2}\text{N}$) وعل هذا الأساس ، إذا كان عدد ذوات النتروجين فردياً يكون عدد ذوات الهيدروجين فردياً كذلك ، وقيمة m/e فردية هي الأخرى . ويحتاج العدد الزوجى من ذوات النتروجين إلى وجود عدد زوجى من ذرات الهيدروجين ، وقيمة زوجية من m/e . وتطبق هذه الشروط عل الأيونات الأصلية فقط ، وليس عل الفتات الأيون .

(د) أكبر عدد من ذرات الهيدروجين يمكن ارتباطه بأربعين من الكربون هو ست ذرات ($C_{20}H_{42}$). وبغض الإحتمالات هي CH_2O^+ ، CH_2N^+ .

مسألة ١٢ - ٢٤ من الإلكترون التي يحصل نقده عند تأيّن المركبات التالية ؟ أكتب تركيباً إلكترونياً للأيون RS^+ ،
(أ) CH ، (ب) CH_3CH_3 ، (ج) $H_2C=CH_2$ ، (د) CH_2Cl ، (هـ) $H_2C=O$.

• الإلكترونات الفاعلة للأوربيتال الجزيئي ذو الطاقة العليا ، هو أكثر الإلكترونات حرية النقطه . والمطلقات النسبية للإلكترونات هي $\sigma > \pi > \pi^*$ (مسألة ١٢ - ٢) . وإذا خلا المركب من الإلكترونات π أو π^* فإن الإلكترون التي يحصل نقده تأيّن من رابطة سيجما ذات أعلى طاقة .



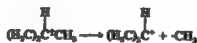
مسألة ١٢ - ٢٤ أكتب معادلات لتشكل كل النقط الألكترونية لكل من القواعد المستعم في شرح ما يلي :

- (أ) أيسوبوتان ، وهو الكان مطروح للسلسلة خطي ، له قيمة RS^+ ذات شدة أكثر انخفاضاً من غيرها في حالة د - بروتان ، وهو الكان غير مطروح نموذجي . (ب) جميع الكحولات RCH_2CH_2OH ، لها نقاط كاتيون بارز عند $m/e = 41$.
(ج) كل الهيدروكربونات من نوع $C_6H_5CH_2R$ ، لها نقاط رئيسية عند $m/e = 91$. (د) الألكينات من نوع $H_2C=CHCH_2R$ لها نقاط كاتيون بارز عند $m/e = 41$. (هـ) الألكينات من نوع

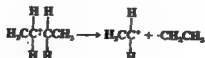


لها قيم ذات شدة عند $m/e = 41$ ، $(m/e)_{RS^+} = 79$.

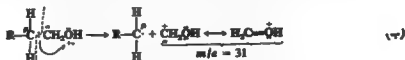
(أ) يكون كسر الرابطة $C-C$ أكثر احتمالاً من كسر الرابطة $C-H$ ويمكن تعديل تنبؤ RS^+ للأيسوبوتان كما يلي :



وهو يمثل R^+ أكثر ثباتاً من R^+ الناتج من د - بروتان



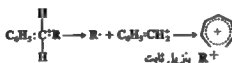
وملحاً ، فإن RS^+ الناتج من الأيسوبروتان ينفذ بسهولة أكثر من ثقت RS^+ الناتج من α -بيوتان ، ولا يمكن إلا التقليل من ثقت RS^+ للأيسوبروتان . ونتيجة لذلك ، فإن الأيسوبروتان ، وهو يعتبر نموذجاً للألكانات متفرعة السلسلة ، تكون فيه RS^+ الناتجة منه أقل شدة من مثيلها المركب α -بيوتان



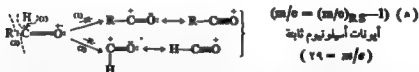
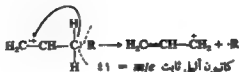
ذرة الكربون موجبة الشحنة C^+-A المتأخرة للأكسجين يمرى تفتيتها بواسطة ارتباط π المت (الربط) .
وبعد ما يدخل RS^+ الناتج من الكمولات في عملية كسر لرابطة التالفة



(٢) كاتيون سيكلوهيكسايثيل أرومائي أكثر ثباتاً $m/e = 91$



(٥)



مسألة ١٢-٣٩ لماذا يحتاج الأمر إلى أقل من ١ ملجرام من المركب لإجراء التحليل الطيف الكتلي ؟

• يتم أخذ عدد قليل نسبياً من الجزيئات مع الاصطدام والتفاعل بين التفتات . وقد يؤدي الاتحاد بين التفتات إلى تكوين أيونات ذات كتلة أكبر من RS^+ ، ما يجعل من الصعب أن تميز الكتلة الجزيئية النسبية . كذلك قد يصبح الخط الذي تحدث به عملية التفتات أكثر اضطراباً .

مسألة ٣٧-٣٩ اقترح تراكيباً لثلاث من القيم (٤٦ ، ٤٢ ، ٤١) في طيف الكتلة لمركب α -هكسان .

• RS هكسان العادي $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، كتلة ٨٦ . وبعد انقسامه إلى نصفين يعطى $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ وكتلة ٤٣ . أما التفتات التي كتلة ٤٢ ، فقد يتكون من ثلاث جسيمات CH_3 من منتصف السلسلة $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^+$.

مسألة ١٧-٢٨ أذكر تركيب المركب $C_{10}H_{12}O$ الذي يعطى طيف كتلة قيم $m/e = 10, 43, 57, 91$ ، $100, 128$.

• القيمة التي تساوي ١٥ تدل على مجموعة CH_3 . ونظراً لأن $10 = 43 - 33$ ، وهي كتلة مجموعة $C=O$ ، فإن القيمة ٤٣ تدل على وجود مجموعة أسيتيل CH_3CO في المركب . ونظراً إلى قيمة وهي ١٤٨ الكتلة النسبية الجزيئية . وعند فصل مجموعة أسيتيل ($m/e = 43$) من القيمة الكبرى ١٤٨ يبقى $m/e = 105$ وهي إحدى القيم الملاحظة . وعلى ذلك القيمة الأقل وهي ٩١ والفرق بينها وبين $105 - 14 = 91$ ، ويظهر هنا وجود مجموعة CH_3 مرتبطة بمجموعة الأسيتيل . وعلى هذا الأساس نجد لدينا $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_3$ ومجموعها ٥٧ ، ويتبقى عندنا $128 - 57 = 91$ وهي قيمة تحتاج إلى تفسير . وقد تكون هذه القيمة $C_7H_7^+$ على الأغلب ، وهي قد تنتج من كاتيون البنزيل الثابت $C_6H_5CH_2^+$ ، ويصبح تركيب المركب هو $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_5$

مسألة ١٧-٣٩ كيف يمكن تحليل الكتلة أن يميز بين مشتقات الديوتيريوم الثلاثة لمركب إيثيل شيل كيون ؟



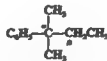
يوضح جدول ١٧-٦ القيم المتوقعة لكل مركب ، ولكل منها مجموعة مختلفة من القيم .

جدول ١٧-٦

$DCH_2CH_2COCH_3$	$CH_3CH_2COCH_2D$	$CH_3CHDCH_2COCH_3$	m/e
CH_3^+	CH_3^+	CH_3^+	١٥
DCH_2^+	DCH_2^+	—	١٦
—	$CH_2CH_2^+$	—	٢٩
$DCH_2CH_2^+$	—	CH_3CHD^+	٣٠
CH_2CO^+	—	CH_2CO^+	٤٣
—	DCH_2CO^+	—	٤٤

مسألة ١٧-٤٥ توجد إحدى القيم البارزة في طيف الكتلة لمركب ٣-خيل - ٢ - نيل يدان $m/e = 119$. إلى أي فئات كاتيون تميز هذه الفئة ؟ اشرح كيف يتم الكسر ليكون هذا الأيون .

RS الأصل هو



ويسمى الكسر بين C^+ ، الكاتيون $(CH_3)_2C^+$ ، C_6H_5 حيث $m/e = 119$

مسائل فصلية

مسألة ١٢٨ - ٤٩ : تآرون نوع الخلف مع نوع المعلومات التي يمكن أن يترشح بها الكيماوي .

- ١ - الكتلة (أ) المجموعات الوظيفية
- ٢ - الأتمة تحت الحمراء (ب) الكتلة الجزيئية النسبية
- ٣ - الأتمة فوق البنفسجية (ج) بيئة البروتونات
- ٤ - الرنين النووي المغناطيسي (د) الأزدواج

١ (ب) ، ٢ (أ) ، ٣ (د) ، ٤ (ج) .

مسألة ١٢ - ٤٢ : ما هي القمم في طيف الأشعة تحت الحمراء التي تميز السيكلوهكسان من السيكلو هكسين ؟

- يقع أحد امتدادات $C-H$ في السيكلو هكسين فوق ٢٠٠٠ سم^{-1} ($(H-C_{sp^3})$) ، أما في السيكلوهكسان فضع امتدادات $C-H$ تحت ٣٠٠٠ سم^{-1} ، ويقع امتداد $C=C$ في السيكلو هكسين عند حوال ١٦٥٠ سم^{-1} .

مسألة ١٢ - ٤٣ : يطي طيف الكتلة لمركب يحوى عل C, H, O, N قيمة قصوى $m/e = ١٢١$. ويطي طيف هذا المركب في الأشعة تحت الحمراء قمما عند $٧٥٠, ٧٥٠, ١٥٢٠, ١٦٨٥, ٣١٠٠ \text{ سم}^{-1}$ كما يطي قوة توائية عند ٣٤٤٠ سم^{-1} . ما هو التركيب المناسب لهذا المركب ؟

- الكتلة الجزيئية النسبية ١٢١ . وبما أن هذه الكتلة تمثل عدداً فرعياً ، فلابد وأن يكون هناك عدد فردي من ذرات النتروجين (مسألة ١٢ - ٣٣) . وتدل بيانات طيف الأشعة تحت الحمراء عل وجود المجموعات التالية :

- ١٥٢٠ سم^{-1} : حلقة أروماتية (التي $١٤٥٠ - ١٦٥٠ \text{ سم}^{-1}$) .
- ١٦٨٥ سم^{-1} : امتداد $C=O$ في تركيب الأيد $CO-N$ (التي $١٦٣٠ - ١٦٩٠ \text{ سم}^{-1}$) .
- ٣١٠٠ سم^{-1} : رابطة $C-H$ أروماتية (التي $٣٠٠٠ - ٣١٠٠ \text{ سم}^{-1}$) .
- ٣٤٤٠ سم^{-1} : $N-H$ في الأمين أو الأيد (التي $٣٣٠٠ - ٣٥٠٠ \text{ سم}^{-1}$) .
- $٧٥٠ - ٧٥٠ \text{ سم}^{-1}$: مجموعة فيل أساسية الاستبدال .

ونرى القبة التوائية الناتجة من الامتداد المتناسق والامتداد للمعاد المتناسق لمجموعة $N-H$ ، وجود مجموعة NH_2 . ويتجمع هذه المعلومات معاً ، نجد أن المركب هو البنزاميد .



مسألة ١٢ - ٤٤ : تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب سالييلات الخيل $CH_3COOCH_2CH_2COOH$ عدة قم عند $٣٣٠٠, ١٧٠٠, ٣٠٥٠, ١٥٤٠, ١٥٩٠, ٢٩٩٠ \text{ سم}^{-1}$. إنسب هذه القمم إلى التراكيب التالية : (أ) CH_3 ، (ب) $C=O$ ، (ج) مجموعة OH متصلة بمجموعة (د) حلقة أروماتية .

١ (أ) ، ٢ (ب) ، ٣ (د) ، ٤ (ج) ، ٥ (د) ، ٦ (ب) ، ٧ (د) ، ٨ (ب) ، ٩ (أ) ، ١٠ (ب) .

مسألة ١٢ - ٤٥ : اسب E_{max} لمركب اصصاحه القصوى (A) = $١,٢$ ، إذا علم أن طول الخلية (l) = $١,٥ \text{ سم}$ ، والتركيز = $١,٩$ ملجم/مل لكل ٢٥٠ سم^2 من المحلول . القيمة الكبرى في طيف الكتلة لهذا المركب تظهر عند $m/e = ١٠٠$.

- الكتلة الجزيئية النسبية (Mr) = ١٠٠ ، ولهذا فإن الكتلة المولارية (M) = ١٠٠ جم/مول $^{-1}$ ، كما هو متعارف عليه لأن الاصصاحية للمولارية (d) يعبر عنها كاليل :

$$\epsilon = \frac{A}{cd} \text{ بشرط أن يعبر عن التركيز } (c) \text{ بـ } \text{مول} \cdot \text{سم}^{-3} \text{ ، ويعبر عن } (l) \text{ بالسنتيمتر}$$

$$d \text{ سم}^{-3} \cdot \text{مول}^{-1} = \frac{(7.10 \times 10^4)}{(0.025) \times (100)} = C = \frac{\infty}{MV}$$

$$7.10 \times 10^4 = \frac{10^7}{(100) \times (4.10 \times 10^4)} = \epsilon = \frac{A}{cd} \text{ إذن}$$

مسألة ١٢-٤٩ يعبر الميثانول مذبذباً جيداً لتعيين الطيف في الأشعة فوق البنفسجية ، وليس كذلك بالنسبة للأشعة تحت الحمراء . لماذا ؟

• يعبر الميثانول في الأشعة فوق البنفسجية عند ١٨٣ سم⁻¹ ، وطوله القبة أقل من ١٩٠ سم⁻¹ وهي القبة التي لا تسهل تحيها معظم أجهزة الطيف ، ولهذا لا يتدخل الميثانول في القياس . ولا يمكن امتصاص الميثانول كالمذيب في تعيين طيف الأشعة تحت الحمراء وذلك لأن له حزم امتصاص في أغلب مناطق هذا الطيف . والمذيبات الأخرى مثل CCl_4 ، CS_2 لها حزم امتصاص ولا يتدخل منها إلا قليلا ، ولهذا يفضل استخدامها في تعيين الأطياف في الأشعة تحت الحمراء .

مسألة ١٢-٤٧ اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التي لها الصيغة الجزيئية التالية والتي تعطي إشارة واحدة في طيف الرنين النووي المغناطيسي : (أ) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ، (ب) C_2H_6 ، (ج) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ، (د) C_2H_6 ، (هـ) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ، (و) C_2H_6 ، (ز) C_2H_{18} .

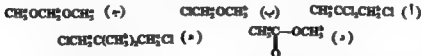
• بما أن هناك إشارة واحدة فقط فإن جميع ذرات الهيدروجين تعبر متكافئة . (أ) يجب أن توجد الإشارة عشرة ذرة من الهيدروجين في أربع مجموعات CH_3 متكافئة ، $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ ، (ب) يجب أن تكون هناك ثلاث مجموعات CH_3 متكافئة مطلقا يوجد في السيكلوروبان فقط ،



(ج) توجد مجموعتا CH_3 متكافئتين ؛ CH_3OCH_3 ، (د) توجد مجموعتا CH_3 متكافئتين وذرة كربون لا تحصل هيدروجين ، $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ، (هـ) توجد مجموعتا CH_2 متكافئتين $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ، (و) توجد مجموعتا مثل متكافئتين وذرتان من ذرات الكربون بدون هيدروجين $\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$. ولا توجد هناك طريقة الحصول على ثلاث مجموعات CH_3 متكافئة وذرة كربون رابعة . (ز) توجد ست مجموعات CH_3 متكافئة وفوقها كربون ، $(\text{CH}_3)_6\text{C}$.

مسألة ١٢-٤٨ اكتب الصيغ التركيبية للمركبات التي لها الصيغة الجزيئية التالية ، والتي تعطي إشارتين منفردتين : (أ) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ، (ب) $\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}$ ، (ج) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ، (د) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ، (هـ) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

• نظراً لعدم وجود ازدواج ، فإن ذرات الهيدروجين غير المتكافئة لا يمكن أن توجد على ذرات كربون معملورة .



مسألة ١٢-٤٩ كيف يمكن لطيف الرنين النووي المغناطيسي أن يساعد على التمييز بين فلورا-١ وزيلين ، والثلث بنزين ؟

• يحوي المركب $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ على نوعين من ذرات الهيدروجين ، وهو يعطي إشارتين منفردتين في طيف الرنين النووي المغناطيسي . أما المركب $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ فيحوي على ثلاثة أنواع من ذرات الهيدروجين وتظهر في طيفه إشارة مفردة للهيدروجين H^a وإشارة رباعية للهيدروجين H^b ، وإشارة ثلاثية للهيدروجين H^c .

مسألة ١٢-٥٠ مركب C_2H_6O يحوى على مجموعة الكبريتيل ،



كيف يمكن لطيف الرنين النووي المغناطيسى أن يحدد ما إذا كان هذا المركب المتعبدا أو كيتونا ؟

• إذا كان المركب المتعبدا فهو CH_3CH_2CHO ، وله ثلاث قمم متعددة ، وإشارة مجبوعة



في المجال المنخفض ($\delta = 9 - 10$) . أما إذا كان كيتونا ، فهو $C=O$ و $(CH_3)_2$ ، وله إشارة مفردة واحدة .

مسألة ١٢-٥١ قارن طيف الرنين النووي المغناطيسى لكل من باوا - زاباين وسجايين ($٥,٣١ - ٥,٣٢$ - ثلاث بيزين) .

• يحلى كلا المركبين بإشارتين مفردتين ، واحدة منهما لذرات هيدروجين الحلقة ، والأخرى لذرات هيدروجين مجموعة الميثيل ، وتختلف الشدة النسبية للقمم . وتكون نسبة CH_3 إلى هيدروجين الحلقة في باوا - زاباين $C_6H_4(CH_3)_2$: ٦ : ٤ ، أو ٣ : ٢ في حين أن هذه النسبة في سجايين و $C_6H_3(CH_3)_3$ تكون ٩ : ٢ أو ٣ : ١ .

مسألة ١٢-٥٢ صف الشكل المتوقع لطيف الرنين النووي المغناطيسى لمركب ٥-بروبيل بيزين ،



• (جميع الإزاحات الكيميائية مسطاة على هيئة δ ppm) . وتظهر إشارة عند حوالى ٧,٢ ناتجة عن ذرات هيدروجين الحلقة الأروماتية . وعند ٢,٥ - ٢ تظهر إشارة ثلاثية للهيدروجين البرزيل H^a ، وإذا كانت تأثيرات الإزدواج بين H^a ، H^b مع هيدروجين H^b متشابهة ، فإن الإشارة المتوقعة للهيدروجين H^b تصبح سداسية ($١ + ٥$) . أما إذا كانت هذه التأثيرات مختلفة ، فإن H^b ستقسم في هذه الحالة إلى إشارة ثلاثية بواسطة H^a واحدة ، ولانقسمت كل قمة من قمم الثلاثية إلى وحدة رباعية . وقد تطابق بعض هذه القمم . وفي أفضل الظروف تكون H^b عبارة عن إشارة ثلاثية مقسمة عند حوالى ١,٣ ، وإشارة H^c تظهر عند حوالى ٠,٩ على هيئة إشارة ثلاثية ، وتصبح الشدة النسبية للقمم H (الحلقة) : H^a : H^b : $H^c = ٥ : ٢ : ٢ : ٢$.

مسألة ١٢-٥٣ يحلى المركب $C_{10}H_{14}$ بإشارتين مفردتين في طيف الرنين النووي المغناطيسى : A عند $\delta = ٥$ ppm ، B ، عند $\delta = ١٠$ ppm . والنسبة بين شدة كل منهما هي $A : B = ٥ : ٩$. أى تركيب يتشعب مع هذه البيانات ؟

• A تنشأ عن ذرات هيدروجين الحلقة ، وتنشأ B عن ذرات هيدروجين مجموعات الألكيل . وتكفل ذرات هيدروجين الحلقة الخمس على وجود مستقبل أحادي البيزين ، ولابد أن تنشأ الإشارة المفردة التي تتسع ذرات هيدروجين الباقية ، من ثلاث مجموعات ميثيل CH_3 متكافئة ترتبط بذرة الكربون العاشرة . والتركيب هو $C_6H_5C(CH_3)_3$.

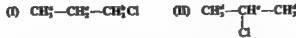
مسألة ١٢-٥٤ يحوى طيف الرنين النووي المغناطيسى للمركب $C_2H_3ClF_2$ على إشارتين ثلاثيتين غير مزدوجتين . وتبلغ شدة الإشارة الثلاثية ١٥٥ مرة قدر شدة الإشارة الثلاثية B التي تقع في مجال منخفض . اقترح تركيباً لهذا المركب .

• بما أن A شديداً ١٥٥ مرة فدرجة B ، والهيمنة الجزيئية بها خمس ذرات من الهيدروجين فإن A يجب أن تنشأ عن مجموعة CH_3 ، وتنشأ B عن مجموعة CH_2 . ولا تزدهج A ، B كل منهما مع الأخرى ، ولو أنها فعلاً ذلك لوجدنا ثلاثية ورباعية . ويجب أن تزدهج كل من A ، B مع فرق القلور ، ونظراً لأن B تقع في مجال منخفض بالنسبة إلى A ، فإن ذلك يدل على وجود المجموعة CH_2Cl ، والمركب هو



انظر مسألة ١٢-٢٧ بشأن ازدواج الهيدروجين والقلور H/F .

مسألة ١٢-٥٥ يحل المركب C_3H_7OCl إشارة ثلاثية A في طيف الرنين النووي المغناطيسي عند حوال $\delta = ٠.٩$ ، ويحل ثلاثية أخرى B ذات الشدة ٣ في المجال المنخفض . وهناك كذلك إشارة أخرى مصددة ومقسمة C تظهر بين هاتين الإشارةين الثلاثيتين . فهل هذا المركب كلوريد إيثوكسيل (I) أو كلوريد الأيسوبروبيل (II) ؟
التركيب المقصود هي



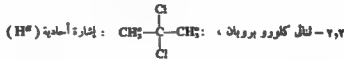
في المركب I ، تنقسم H^a ، H^b إلى ثلاثيات فردية بواسطة ذرة الهيدروجين H^c . ونسبة الشدة بين $A : B$ هي $٧ : ٧$ ، وتقع H^b في مجال أكثر انخفاضاً . وتسمى ذرتا H^c ثلاثية مقسمة لأنهما تنقسمان بواسطة H^a ، H^b . أما بالنسبة للمركب II ، تسمى H^a إشارة ثلاثية في المجال المرتفع ، وتسمى H^c سباعية (٦ + ١) في مجال أكثر انخفاضاً . والمركب هو $CH_3CH_2CH_2Cl$

مسألة ١٢-٥٦ طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب ثنائي كلورو بروبان يظهر به خاصية ، وكذلك ثلاثية في المجال المنخفض ولاحظت الشدة تقريباً . فهل هذا الأيسومر هو ١،١-أو ٢،١-أو ٢،٢-ثنائي كلورو بروبان .
يمكن توقع الإشارات التالية :

١،١-ثنائي كلورو بروبان : $Cl_2CH-CH_2-CH_3$: ثلاثية (H^c) ، إشارة مصددة ومقسمة في مجال أكثر انخفاضاً (H^b) ، وثلاثية في مجال أكثر انخفاضاً (H^a) .

٢،١-ثنائي كلورو بروبان : $CH_3CH(Cl)CH_2Cl$: ثلاثية (H^c) ، ثلاثية أخرى في مجال أكثر انخفاضاً (H^a) ، إشارة مصددة مقسمة في مجال منخفض جداً (H^b) .

٢،٢-ثنائي كلورو بروبان : $CH_3CH(Cl)_2$: خاصية (H^b) ، وثلاثية في مجال منخفض (H^a) .

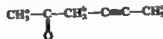


والمركب هو ٢،٢-ثنائي كلورو بروبان .

مسألة ١٢-٥٧ عين تركيب المركب $C_3H_5O_2Cl$ التي يحل إشارة عند δ بين ١٠.٥ ، ١٢ ، وثلاثية حول $\delta = ١.٥$ ورباعية عند حوال $\delta = ٤.٢$.

• الإشارة التي تقع عند ١٠.٥ - ١٢ تنشأ عن مجموعة $COOH$. وي طرح مجموعة الكربوكسيل $COOH$ من $C_3H_5O_2Cl$ يبقى C_2H_4Cl التي ينظم على هيئة $CH_2=CHCl$. وتسمى H^a الثلاثية التي تقع في المجال المرتفع ، وتسمى H^b الرباعية التي تقع في المجال المنخفض . والتركيب هو $CH_2=CHCl-COOH$

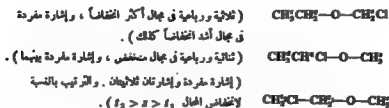
مسألة ١٢-٥٨ أذكر الإشارات وأنواع تعددها وشدةها النسبية في طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب $CH_3COCH_2C \equiv CCH_3$



تسمى كل من H^a ، H^b ، H^c إشارة مفردة . والإشارات الكيميائية النسبية في المجال المنخفض هي $H^b < H^a < H^c$ ، مع شدة نسبية مقدارها $٢ : ٣ : ٢$ على الترتيب .

مسألة ١٢-٥٩ كيف يستخدم طيف الرنين النووي المغناطيسي لتحديد ذرة الكربون التي تحدث عنها الكلوورة الأحادية لمركب إيثيل إثير ؟

• النواتج الثلاثة الممكنة وأطيافها هي :



مسألة ١٧ - ٩٥ يحلل طيف الرنين النووي المغناطيسي الكحول للمثيل CH_3OH في رابع كلوريد الكربون ، إشارتين مفردتين ، ويعطي في ثنائي ميثيل سلفوكسيد SO و $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ثلاثية ورباعية . فسر ذلك على ضوء « البدء » في تمييز الرنين النووي المغناطيسي .

• الروابط الهيدروجينية الكحول للمثيل في رابع كلوريد الكربون بين جزيئية ، ويؤدي ذلك إلى تبادل سريع بين ذرات هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل ، ولا يظهر الجهاز إلا بأحالة الوسط ، ولهذا لا يكون هناك ازدواج بين بروتونات كل من OH ، و CH_3 . أما في المذيب SO و $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ فإن الرابطة الهيدروجينية تتكون مع المذيب ، وبذلك يبق الهيدروجين على أكسجين مجموعة الهيدروكسيل ويصعب الازدواج . ويمكن استخدام هذا الأسلوب في التمييز بين RCH_2OH ، R_2CHOH ، و R_3COH ، وتكون إشارات الهيدروجين في مجموعات الهيدروكسيل بها ، ثلاثية ، ثنائية ، ومفردة على الترتيب .

مسألة ١٧ - ٩١ بين ما إذا كانت التغيرات التالية حقيقية أو زائفة ، ثم وضع السبب في كل حالة :

(أ) يتفاهط طيف الأشعة تحت الحمراء لكل من :



(ب) أطراف الرنين النووي المغناطيسي للمركبات في (أ) هي الأخرى متشابهة . (ج) طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ١ - هكسين به قم أكثر من طيف الأشعة فوق البنفسجية ، (د) بالمقارنة مع $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ فإن الانتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ من المركب $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCHO}$ تمت إزاحته تجاه الموجات القصيرة (الإزاحة الزرقاء) .

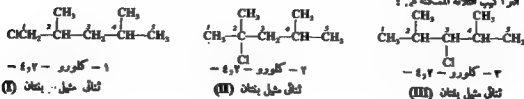
• (أ) ، (ب) حقيقة . المركبات عبارة عن أنالتيومرات لها أسلوب تبادل بروتونين بروتون متشابه (ج) طيف الأشعة تحت الحمراء به قم لاتعداد وانحياز كل الروابط ، في حين أن طيف الأشعة فوق البنفسجية به قم واحدة فقط تتعلق بالامتزاحة الكترونية π . (د) غير حقيقية . الإزاحة تكون ناحية الموجات الأطول (الإزاحة الحمراء) وذلك لأن



عبارة عن نظام مزدوج الروابط .

مسألة ١٧ - ٩٢ بين أطراف الرنين النووي المغناطيسي للميثية في شكل ١٢ - ٩ والتي تتناسب مع نواتج الكلورة الأحادية لمركب ٤،٢ - ثنائي ميثيل بنتان $(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl})$ ، ثم مرز اختياراً لك . لاحظ طابات التكامل للميثية على الألفاظ .

• التركيب الثلاثة الممكنة هي :



أفضل مدخل لهذه التراكيب هي الإشارة ذات المجال الأكثر انقفاً ، والتي تنشأ من ذرات الهيدروجين الأقرب إلى ذرة الكلور . وفي الطيف (أ) نجد أن الإشارة التي تكون فيها 8 أمّل ما يمكن عبارة عن ثنائية تتكامل للرتين من الهيدروجين ، وتتطلب فقط مع التركيب I (CH₃-) . وبما أنه ذلك من ذرات الهيدروجين تقع على توبعد في ثلاث مجموعات CH₃ ، والتي تقع في أمّل مجال ، ومن ذرات الهيدروجين ٢ ، ٣ ، ٤ التي تغطي إشارات بينها .

وفي الطيف (ب) تكون الإشارة التي تقع في أكثر المجالات انقفاً عبارة عن ثلاثية ، وتنشأ عن ذرة هيدروجين من المجموعة



في المركب III . وبالإضافة إلى ذلك ، فإن الإشارة التي تظهر في أمّل مجال عبارة عن ثنائية تتكامل لاثني عشرة ذرة من الهيدروجين ، وتنتج من ذرات الهيدروجين في أربع مجموعات CH₃ ، وتنضم بذرة الهيدروجين ٢ .

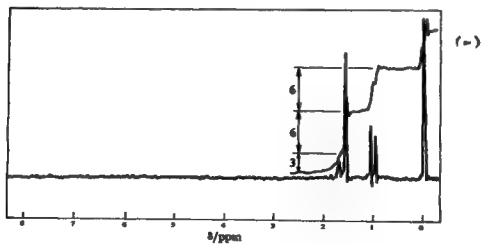
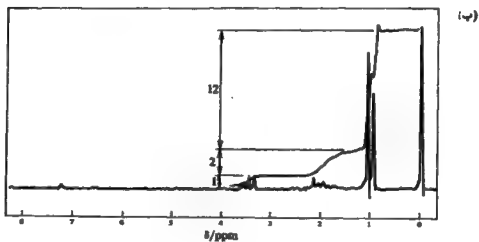
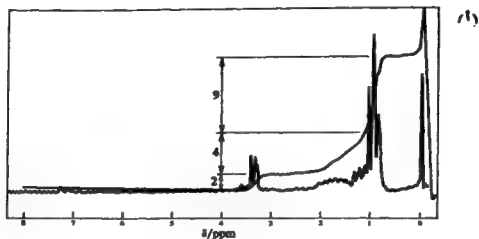
ويبقى الطيف (ج) وهو يخص المركب II . وتنشأ مجموعة الإشارات غير المتصلة التي تظهر في أكثر المجالات انقفاً ، والتي تتكامل لثلاث ذرات من الهيدروجين ، من رتتين ٢ وواحدة ٢ على C^٢ ، C^٣ ، C^٤ على الترتيب . أما الثنائية التي تظهر في أمّل مجال ، والتي تتكامل لست ذرات من الهيدروجين فنشأ عن مجموعتي CH₃ متكافئتين على C^٤ ، وهي تنضم بذرة الهيدروجين ٢ على C^٤ . وتغطي مجموعتي المجال المتصلتين بذرة الكربون C^٢ (٦ ذرات هيدروجين) الإشارة المفردة ذات قيمة 8 المحسنة .

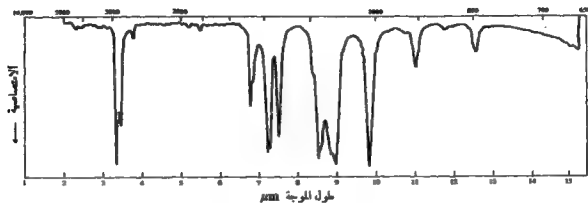
مسألة ١٢-١٣ استنتج التراكيب المحصلة للمركب الذي تظهر بياناته الطيفية في شكل ١٢-١٣ ، وجداول ١٢-١٣ ، وشكل ١١-١٢ . انظر في وجود الأكسجين في الجزيء ، ولا يوجه هناك انحصار للأشعة فوق البنفسجية فوق ١٨٠ nm .

• نحن نعرف من طيف الكتلة أن وزن RS⁺ الجزيء ١٠٢ ، ونسأل في كل الجزيء المتكون من الكربون والهيدروجين في المركب ١٠٢-١١ (للكسجين) = ٨٦ . وتغطي النسبة على ١٢ ست ذرات من الكربون ويبقى ١٨ ، وهي تمثل ١٤ ذرة من الهيدروجين وبذلك تصبح الصيغة الجزيئية C_٨H_{١٤}O . ولو أننا اخترنا سبع ذرات من الكربون ، لحصلنا على الصيغة C_٧H_{١٢}O ، وهي صيغة مستحيلة لغاية . ولا يخفى هذا المركب على درجات من عدم التشبع ، وتصفى هذه الحقيقة مع (ولكنها لا تتصلح دليلاً عليها) غياب الانحصاص في الأشعة فوق البنفسجية فوق ١٨٠ nm . ولاحظ كذلك غياب امتداد الرابطة C-H فوق ٣٠٠٠ سم^{-١} (C-H_٢ أو H-C-H) ، ويجب وجود الأكسجين على هيئة C-O-H (كحول) أو حل هيئة C-O-C (إثير) . ونظراً لغياب قمة في الأشعة تحت الحمراء عند ٣٣٠٠-٣٦٠٠ سم^{-١} ، فإنه يستبعد وجود مجموعة OH ، بينما تمثل الحزمة القوية عند ١١١٠ سم^{-١} امتداد C-O .

ويعتبر طيف الرنين النووي المغناطيسي من أفضل الطرق للكشف عن تركيب مجموعات الألكيل R-O-R في الإثير ، وكل من السهامة ذات المجال المنخفض (انظر الإشارة المبكرة) ، والثنائية التي تظهر في المجال الأعلى يتكاملان إلى ١ : ٦ . ويعتبر هذا الترتيب ترتيباً نموذجياً لمجموعة (CH₃)_٢CH (انظر مسألة ١٢-٢٤ (ب) ، وحل هذا تكون كل من مجموعتي R عبارة عن مجموعة إيسوبروبيل نظراً لعدم وجود إشارات أخرى . والمركب هو (CH₃)_٢CH-O-CH(CH₃)_٢ .

واقسم الملة التي تظهر في طيف الكتلة والتي تنشأ مع استنتاجنا هي m/e = ١٠٢-١٠ = (CH₃)_{١٠} ، وهي تمثل (CH₃)_٢CHOCHCH₃ ، وكذلك ٤٣ ، وهي تمثل (CH₃)_٢CH ، و٤١ التي قد تمثل كاتيون الأليل H₂C=CHCH₂⁺ التي يتكون نتيجة لفصل (CH₃)_٢CH . وأكثر اقسام وفرة وهي m/e = ٤٥ ، تنشأ على الأغلب من فصل بعض اللغات الأيون ، وقد تكون سببها C₂H₅O ، ويؤيد وجود هذه النسبة من إختامنا بضرورة وجود الأكسجين في المركب ، وهي لا يمكن أن تكون أحد نواتج لفصل اللغات التي يحصى على الكربون والهيدروجين فقط ، ومثل هذا الكاتيون H₃C⁺ مستحيل الوجود .

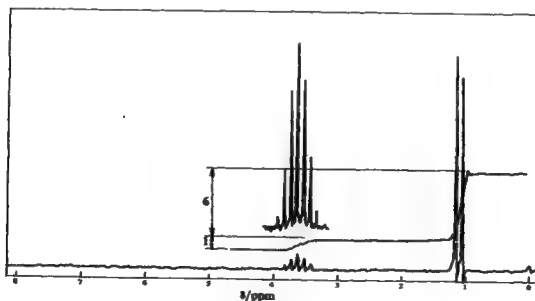


العدد الموجي سم^{-١}

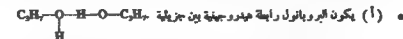
شكل ١٠-١٢ طيف الأشعة تحت الحمراء

جدول ٧-١٢ طيف الكتلة

<i>m/e</i>													
١٠٢	٨٧	٥٩	٤٥	٤٤	٤٣	٤٢	٤١	٣٩	٣١	٢٩	٢٧	٢٦	
٠.١٣	٢١	١١	١.٠٠	٤	٦١	٦	١٧	١١	٤	٦	١٨	٣	الشدة النسبية ، % لقمة الأساسية

شكل ١١-١٢ طيف الرنين النووي للبروتون (CDCl₃)

بجانب البروبانول أو البيوتان ، يذوب في الماء ، (ج) - هـ - هكسانول لا يذوب في الماء ، (د) ثنائي ميثيل اثير (اثير ثنائي الميثيل) $(CH_3)_2O$ والكحول الأثيل (CH_3CH_2OH) هما نفس الوزن الجزيئي إلا أن اثير ثنائي الميثيل درجة غليانه $(- ٢٤^\circ م)$ أقل من درجة غليان الكحول الأثيل $(٧٨^\circ م)$.

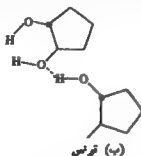


(ج) كلما زاد حجم المجموعة R ، زاد تشابه الكحول مع الهيدروكربون ، ويوجد قليل من الروابط الهيدروجينية بين الماء وبين هـ - هكسانول . وعندما تزيد النسبة بين ذرات الكربون ومجموعات الهيدروكسيل من ٤ ، يصبح ذوبان الكحول في الماء محدوداً .

(د) الاثير CH_3OCH_3 لا تتصل فيه ذرات الهيدروجين بالأكسجين ، وبذلك فإنه لا يكون روابط هيدروجينية .

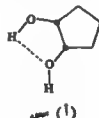
مسألة ١٣-٤ تظهر في طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب ثنائي - ، وس - ١ - ١ - سيكلوبنتان دايول حمزة مريضة في المنطقة ٣٤٥٠ - ٣٥٧٠ سم^{-١} . وعند التنظيف بواسطة CCl_4 ، تقع هذه الحمزة بالنسبة لمركب سي دون تغير ، ولكن الحمزة الخاصة بمركب ثنائي تراج تجاه التردد الأعلى وتصبح أكثر حدة . اشرح هذا التناقض في السلوك .

• تشترك مجموعات الهيدروكسيل في أيسور اليس في تكوين رابطة هيدروجينية داخل جزيئية ، شكل ١٣-١ ، (أ) وهي لا تتأثر بالتنظيف . أما في حالة أيسور ثنائي ، فإن الرابطة الهيدروجينية تكون بين جزيئية - شكل ١٣-١ (ب) ، وهذه التنظيف إلى تشكل هذه الروابط تضعف الحمزة المريضة وتحل عليها حمزة أخرى من التردد الأعلى .



رابطة -H بين جزيئية

شكل ١٣-١



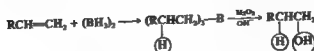
رابطة -H داخل جزيئية

١٣ - ٢ التنظيف



٢ - هيدروالوكينات (أنظر مسألة ١٦-٢٢ (د)) .

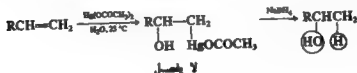
٣ - الأكسدة الهيدروجينية Hydroboration - Oxidation (أنظر مسألة ١٦-٢٢ (و)) تزدى سلسلة مركبات الكحول بزيادة قوة أكسدة الهيدروجين في وجود OH^- إلى استبدال مجموعة الهيدرون - بمجموعة هيدروكسيل OH .



تألف الكيل هيدروكس

وتكون الإضافة النهائية لعناصر الماء H—OH ، من نوع ميس ومضادة لقاعدة مركبنيكوف وغالبية من المعدل .

١ - الأكسدة الزلزلية وإزالة الزئبق Oxymercuration - demercuration



والإضافة النهائية للماء H—OH تنشئ مع قاعدة مركبنيكوف وغالبية من المعدل .

مسألة ١٢ - أذكر تركيب وأسماء IUPAC للكربونات المتكونة من تفاعل (CH₃)₂CHCH=CH₂ مع (أ) حمض الكبريتيك المخفف ، (ب) ، B₂H₆ ثم H₂O₂ ، (ج) OH⁻ ، Hg (OCOCH₃)₂ ، H₂O ، ثم NaBH₄ .

• (أ) الناتج المتوقع هو ٣ - ميل - ٢ - يوتانول (CH₃)₂CHCHOHCH₃ بإضافة الماء طبقاً لمركبنيكوف . ومع ذلك فإن الناتج الرئيسي غالباً ما يكون ٢ - ميل - ٢ - يوتانول (CH₃)₂COHCH₂CH₃ الذي يتكون بتدخل الوسيط R⁺ .

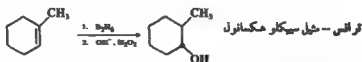


(ب) إضافة HOH ضد مركبنيكوف تكون ٣ - ميل - ١ - يوتانول (CH₃)₂CHCH₂CH₂OH

(ج) إضافة HOH طبقاً لمركبنيكوف ودون حدوث تدخل تعطي ٣ - ميل - ٢ - يوتانول (CH₃)₂CHCHOHCH₃

مسألة ١٣ - أذكر تركيب واسم IUPAC للناتج المتكون من الأكسدة البورونية لمركب ١ - ميل سيكلوهكسين .

• يضيف H ، OH إضافة ميس ، وبذلك تكون كل من CH₃ ، OH ترفلي .

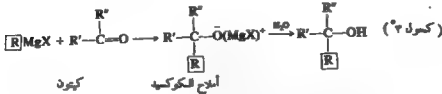
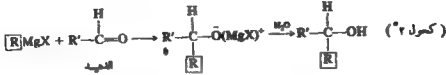


• مركبات الكربونيل وكوالمف هيدريدات :

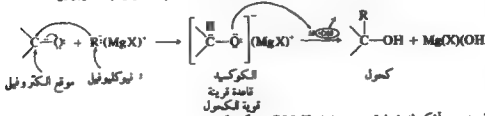
تتفاعل كواشف هيدريدات RMgX مع الألديدات أو الكيتونات ، ثم يتم تحلل الناتج الوسيطة مائياً إلى الكحولات .



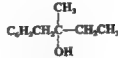
تورماليد



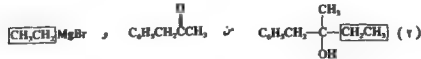
وتنتج المجموعات الموضوعة داخل مسطيل من كاشف جرينيارد ، بينما تظل بقية الأجزاء من مركب الكربونيل .



ملاحظة ١٣ - ٧ أذكر ثلاث طرق يستخدم فيها $RMgX$ ومركب كربونيل لتضيق



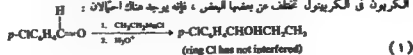
• هذا الكحول 2° وهو ينتج من $RMgX$ وكيتون $R'COR''$ ، والاحتمالات هي :



وأفضل الطرق تكون عادة تلك التي تشترك فيها اللداتان المتفاعلتان في المصير الكربوني بصورة متساوية كلما أمكن ذلك . وفي هذه الحالة (١) هي الأفضل .

ملاحظة ١٣ - ٨ كيف تضيق إيثيل هالوا - كلورو ذيل كربينول بواسطة تفاعل جرينيارد .

• يضيق هذا الكحول 2° من $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ من $R'MgX$ ، وبما أن المجموعات التي ترتبط بقوة الكربون في الكربينول تختلف عن بعضها البعض ، فإنه يوجد هناك احتمالان :





وذرة البروم تكون أكثر نشاطاً من ذرة الكلور عند تكوين الجرينيارد من $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Br}$

مسألة ١٣-٩ كيف تحضر ١- يوتانول من (أ) الكين ، (ب) ١- كلورو بيوتين ، (ج) ١- كلورو بروبان ، (د) بروميد إيثيل .



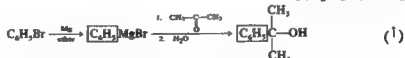
(ج) ١- كلورو بروبان يقل بذرة كربون واسعة من الكحول ١ المطلوب . ويستخدم تفاعل جرينيارد لإطالة السلسلة بإضافة $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$.



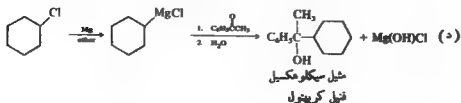
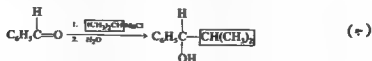
(د) ١- يوتانول كحول ١ يزيد بذرق كربون من بروميد الإيثيل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$. ويتكون ١- يوتانول بتفاعل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ مع أكسيد الإيثانين متتابعاً بالتسلسل المائل الناتج .



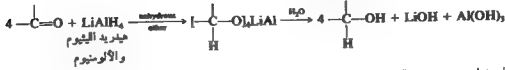
مسألة ١٣-١٠ اذكر تركيب الكحول الناتج بتفاعل جرينيارد بين الأزواج التالية من الهاليدات والمركبات الكربونية .
(أ) بروموبنزين وأستون . (ب) باوا - كلورو فينول وفورمالدهيد . (ج) كلوريد أيسوبروبيل وبنزالدهيد . (د) كلورو سيكلوهكسان ومثيل فينيل كيتون .



(ب) تمنع مجموعة OH الحفضية في باوا - كلورو فينول تكوين كاتشف جرينيارد



٦- إضافة H^- إلى مجموعة الكربونيل

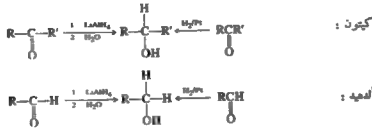


ويمكن استخدام بوروهيدريد الصوديوم NaBH_4 في المذيبات البروتية مثل H_2O ، ROH

٧- هدرجة مجموعة الكربونيل

مسألة ١٢ - ١١ كيف تختطف الكحولات المتكونة من اختزال الكيتونات بالحفز أو بواسطة LiAlH_4 من مثيلاتها المشتقة من الألديدات ؟

• تعطي الكيتونات كحولات *٢ في حين تعطي الألديدات كحولات *١

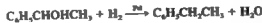


مسألة ١٢ - ١١ (١) ماهو الناتج المتوقع من ألدجة الحفزية للأستيفينون $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ؟ (ب) أحد نواتج التفاعل في (١) هو $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، كيف تفسر تكونه ؟

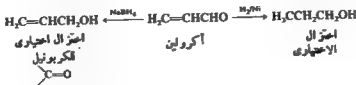
• (١) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$. (ب) يمكن اختزال الناتج الأول



بواسطة الهيدروجين ، وهذا التفاعل يعطي بالنسبة للكحولات البنزلية ، ويعرف باسم التحلل الهيدروجيني **Hydrogenolysis** (كسر الرابطة بواسطة الهيدروجين) .



مسألة ١٢ - ١٣ عند اختزال $\text{H}_2\text{C=CHCHO}$ بواسطة NaBH_4 ، يتكون ناتج يختلف عن الناتج المتكون من المهدجة الحفزية (H_2 ، Ni) . ماهي تلك النواتج ؟



١٣-٢ تفاعلات الكحوليات :

١- وجود أزواج الإلكترونات على ذرة الأكسجين تجعل الكحوليات قواعد لويس :

٢- ذرة الهيدروجين المرتبطة بالأكسجين في مجموعة OH ضعيفة الحضية . وترتيب التنافس في الحضية كما يلي :



٣- الكحوليات ١° ، ٢° بها ذرة هيدروجين واحدة على الأقل على ذرة الكربون ، وهي تتأكسد إلى مركبات كربونية ، وهي تفقد كذلك الهيدروجين في وجود التماس (٣٠٠° م) لتعطى مركبات كربونية .

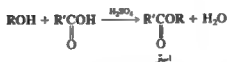
٤- تكوين هاليدات الألكيل (مسألة ١-٧) .

٥- نزع الماء الداخلي - جزئى لتكوين الألكينات (مسألة ٦-١٣ إلى ٦-١٦) .

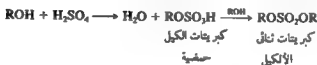
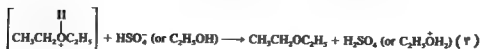
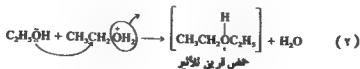
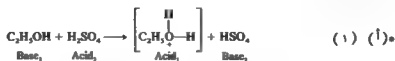
٦- نزع الماء بين الجزيئى لتكوين الأثيرات

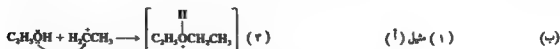


٧- تكوين الأموات



وهي تعطى مع حمض الكبريتيك المركز البارد لستر الكبريتات .

مسألة ١٣-١٤ اذكر ميكانيكية (١) S_N2 ، (ب) S_N1 لتكوين الأثير $C_2H_5OC_2H_5$ من الكحول C_2H_5OH في حمض الكبريتيك المركز .



مسألة ١٢ - ١٥ اذكر نواتج تفاعل الأيسوبروبانول مع حمض الكبريتيك المركز عند (١) صفر ° ، (ب) عند درجة حرارة الغرفة ، (ج) ١٣٠ ° ، (د) ١٨٠ °



أيون أوكرونيوم



مسألة ١٢ - ١٩ اكتب المعادلات التي توضح السبب في عدم استخدام الكحولات كذرات مع كاشف جرينيارد أو مع LiAlH_4

• تفاعل H^- ، R^- ، وهي قواعد قوية ، مع الكحولات ذات الحضية المنخفضة .

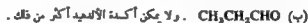


مسألة ١٢ - ١٧ لماذا يمكن استخدام فلز الصوديوم في إزالة آثار الماء الأخيرة من البنزين ، ولا يمكن إجراء ذلك في حالة الكحول ؟

• الأيثانول حمضي بدرجة تكفي لتفاعل مع الصوديوم ، وإن كان لا يتفاعل بنفس الشدة التي يتفاعل بها الصوديوم مع الماء .



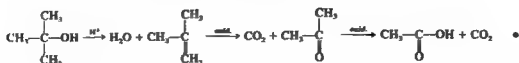
مسألة ١٢ - ١٨ اذكر النواتج الرئيسية لتفاعل ١ - بروبانول مع (أ) محلول البرمنجات المائي القلوي أثناء التسخين . (ب) حرارة



مسألة ١٢ - ١٩ افسر الحضية المنخفضة للكحولات ١ ، ٢ ، ٣ ° .

• يزداد الترتيب التنافسي في حضية الكحولات : $\text{CH}_3\text{OH} < ١^\circ < ٢^\circ < ٣^\circ$ ، إلى مجموعات R التي تتسبب في إزاحة الإلكترونات وتساعد بذلك على زيادة شدة الشحنة على القاعدة القوية فتقلل من ثبات هذا الأيون ، وتجعل حساساً ضعيفاً .

مسألة ١٢ - ٢٠ اكتب خطوات الأكسدة المتتالية التي تحول المركب $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ إلى حمض أسيتيك وثنائي أكسيد كربون .

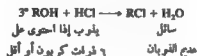


مسألة ١٣- ٢١ اذكر اختبارات كيميائية بسيطة للتمييز بين (أ) ١- بتانول و ٥- هكسان (ب) ٥- بيوتانول والبيوتانول الثلاث ، (ج) ١- بيوتانول و ٢- بيوتين - ١ - أول ، (د) ١- هكسانول و ١- بروموهكسان .

• (أ) تقوب الكحولات ، مثل ١- بتانول في حمض الكبريتيك البارد (انظر مسألة ١٣ - ١٥) . ولا تقوب فيه الألكانات ، مثل ٥- هكسان . (ب) بخلاف البيوتانول الثلاث (كحول ٢°) ، يمكن أكسدة ٥- بيوتانول (كحول ١°) في ظروف معتدلة ، والكاثد التحليل المستخدم هو أنهيدريد الكروميك في H_2SO_4 . ويحترق الاختبار موجباً عندما يتحول لون المحلول من الأحمر البرتقالي إلى أخضر داكن بسبب وجود أيون Cr^{3+} . (ج) يزيل ٢- بيوتين - ١ - أول لون البروم في محلول CCl_4 . ولا يتم ذلك مع ١- بيوتانول . (د) يتأكسد ١- هكسانول لون أنهيدريد الكروميك CrO_3 الأحمر البرتقالي إلى Cr^{3+} ذو اللون الأخضر ، ولا تتغير تلك هاليدات الألكيل مثل ١- بروموهكسان ، ويصل الهاليد عند تسخينه مع نترات الفضة (في الكحول) بروميد الفضة AgBr .

مسألة ١٣- ٢٢ كيف يمكن استخدام الفرق في نشاط الكحولات ١° ، ٢° ، ٣° تجاه HCl ، للتمييز بين كل منها ، بشرط أن نحرق هذه الكحولات حل في ذرات من الكربون أو أقل ؟

• يستخدم اختبار لوكلس Lucas test حمض الهيدروكلوريك ، ZnCl_2 (زيادة حسية الحفص) .

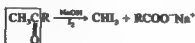


يتم التفاعل المذكور أعلاه في الحال ، بينما يتفاعل ROH ٢° خلال خمس دقائق ، ROH ١° لا يتفاعل على الإطلاق في درجة حرارة الغرفة .

مسألة ١٣- ٢٣ ذرة الهيدروجين في OH لها إزاحة كيميائية تختلف باختلاف درجة الرابطة الهيدروجينية . لماذا يمكن اكتشاف إشارة في طيف الرنين النووي المغناطيسي من H في ROH بدرج الينة مع D_2O ثم إعادة تسجيل الطيف ؟

• يحدث التفاعل $\text{ROH} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{ROD} + \text{DOH}$ عن طريق تبادل الرابطة الهيدروجينية . ولا تكشف إشارات D بقطباف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ، ولذلك إذا اخضت الإشارة إلى نحن بصدها فإن هذا يعني أنها كانت صادرة من ذرة هيدروجين ROH . وتظهر إشارة جديدة عند حوالي $\delta = 5$ ، وهي تنتج من DOH .

مسألة ١٣- ٢٤ تعلق الكهينونات المحيطة على مجموعة الميثيل اختبار المألوفوم :



ولمب أصفر حل كيتون

ويطغى اليود كذلك أن يؤكد كحولات ١° ، ٢° إلى مركبات كربونيلية . أي من كحولات البيوتيل يعطى اختباراً موجباً للمألوفوم ؟

الكحوليات التي تحتوي على المجموعة



تتأكسد إلى

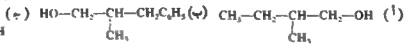
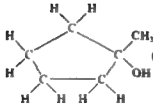


وتعطى اختصاراً موجباً . وكحول البيوتيل الوحيد الذي يعطى اختصاراً موجباً هو



مسائل إضافية

مسألة ١٣- ٢٥ اذكر أسماء IUPAC لكل من الكحوليات التالية . أ، ب، ج، د، هـ، ١، ٢، ٣، ٤ ؟



١- ٢- ميثيل - ١- بيوتانول ، ١ ، (ب) ٢- ميثيل - ٣- فنييل - ١- بروبانول ، ١ ، (ج) ١- ميثيل - ١- سيكلو بنتانول ، ٣ ، (د) ٣- ميثيل - ٣- بنتانول ، ٣ ، (هـ) ٥- كلورو - ٦- ميثيل - ٦ (٣- كلوروفنييل) - ٢- هين - ١- أول (أطول سلسلة تحتوي على مجموعة OH بها سبع ذرات من الكربون ، ويكون المقطع هيا - ويبقى الترقيم من نهاية السلسلة المتصلة بمجموعة OH ، وهذا يكون ١- أول . وتحتوي الحلقة الأروماتية على ذرة كلور في موضع ٣ ابتداء من نقطة اتصالها ، وهي توضع بين أقواس لتوضيح أن الحلقة بأجسامها متصلة بالسلسلة عند ذرة الكربون C^٥ ، وتصل ذرة الكلور الأخرى بالسلسلة عند C^٥) ، ١ .

مسألة ١٣- ٢٦ اكتب الصيغ الجزيئية المكتفة وأسماء IUPAC لكل من (أ) غايثيل كرينول ، (ب) ثنائي فنييل كرينول ، (ج) ثنائي ميثيل أثيل كرينول ، (د) بنزيل كرينول .





مسألة ١٢ - ٢٧ تسمى مركبات ثنائية الهيدروكسيل بالجليكولات . اذكر الصيغ التركيبية لكل من (أ) أنثاين جليكول (ب) برويلين جليكول ، (ج) ثلاثي ميثاين جليكول .

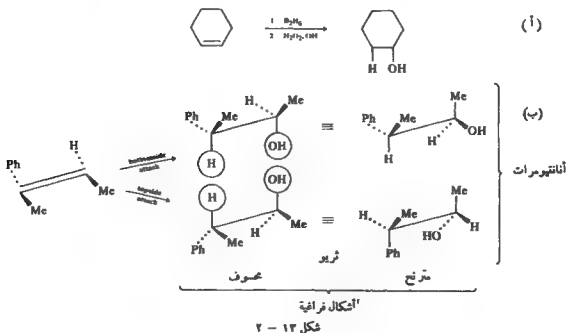


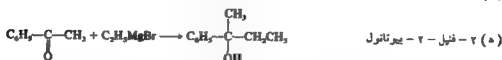
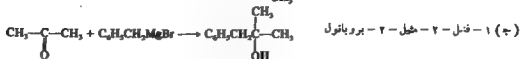
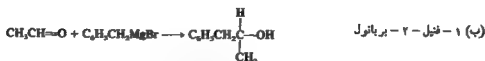
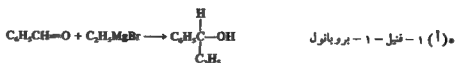
مسألة ١٣ - ٢٨ لماذا لا يتكون $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ من تفاعل $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ مع OH^- ؟

• تفاعل هاليدات الألكيل "٢" مع القواعد ويزال منها HCl بواسطة تفاعل E2 عطية الكينات ، وهي لا تدخل في تفاعلات الاستبدال $\text{S}_{\text{N}}2$ لتكوين الكحوليات . وتحت الظروف المناسبة لاستبدال $\text{S}_{\text{N}}1$ ، مثل التسخين مع الماء في الدايموكسان ، يعطي الهاليد ، $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ حبيطة جيدة من الكحول المقابل .

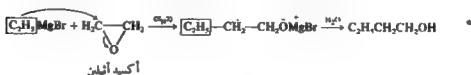
مسألة ١٣ - ٢٩ اذكر ناتج الأكسدة البورونية لكل من (أ) سيكلوهكسين ، (ب) سي - ٢ - فنييل - ٢ - بيوتين (ج) ترانس - ٢ - فنييل - ٢ - بيوتين .

• تعتبر إضافة الماء H_2O عملية سي ومضادة لمركونيكوف . انظر شكل ١٣ - ٢ . وفي شكل ١٣ - ٢ (ج) ، يوضح الزوج الثاني من الأشكال الفراغية أن ذرات الهيدروجين تختف بعضها البعض ، كما تختف مجموعات الميثيل بعضها البعض . والأشكال الفراغية المترعة الأكثر ثباتاً غير موضحة .

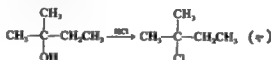




مسألة ١٢ - ٢٢ استخدم C_2H_5MgBr في تفاعل جرينيارد واحد لتعطيه هـ - بيوتانول



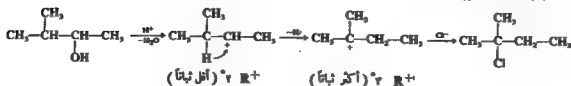
مسألة ١٢ - ٢٢ اذكر ميكانيزمة التفاعلات التالية :



لماذا يحدث التصلب في (ب) فقط ؟

هـ (١) الميكانيزمة عبارة عن S_N2 حيث أننا نستبدل Cl^- مكان ROH_2^+ .

ب) الميكانيزمة S_N1 .



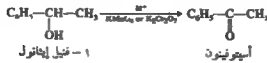
ج) الميكانيزمة S_N1 ، ومضاعف $(CH_3)_2\overset{\overset{+}{|}}{C}CH_2CH_3$ ، R^+ الثابت مع Cl^- ، ولا يحدث تبدل ..

مسألة ١٣- ٢٤ لماذا يعطي تعامل نزع الماء من مركب ١- فئيل - ٢ - بروبانول في وجود الحامض، ١- فئيل - ١ - بروين ، بدلاً من ١- فئيل - ٢ - بروين ؟

١- فئيل - ١ - بروين ، $\text{PhCH} = \text{CHCH}_3$ الكين أكثر استبدالا ، ويكون بذلك أكثر ثباتاً من ١- فئيل - ٢ - بروين $\text{PhCH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$. ومن أهم العوامل التي تزيد من ثبات المركب الأول ، إن الرابطة الثنائية فيه تزدوج مع الحلقة .

مسألة ١٣- ٢٥ اذكر صيغة كحول يستخدم في تحضير كل من المركبات التالية ، ثم اذكر الظروف المناسبة للتفاعل

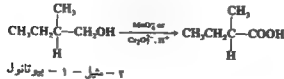
(أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ، (ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ، (ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (١) .
 (١) تشير الكيثرات نواتج لأكسدة الكحولات ٢* .



(ب) يمكن إجراء الأكسدة العادية إذا كانت درجة غليان الألهيد أقل من ١٠٠° م . ونظراً لأن درجة غليان الألهيد أقل من درجة غليان الكحول ، فإن الألهيد يتطاير بمجرد تكوُّنه ، مما يقلل من فرصة أكسدته إلى حمض الكربوكسيل .



(ج) يعطي الكحول ١° RCH₂OH ، عند أكسدته المتصلة RCOOH .



مسألة ١٣- ٢٦ اكتب الصيغة التركيبية للكحول الناتج من الأكسدة الزئبقية - وإزالة الزئبق ، من كل من : (أ) ١- ميثين ، (ب) ١- ميثيل سيكلوهكسين ، (ج) ٢،٣- ثنائي ميثيل - ١- بروتين

• الإضافة النهائية للماء تنشئ مع قاعدة مركزيكوف

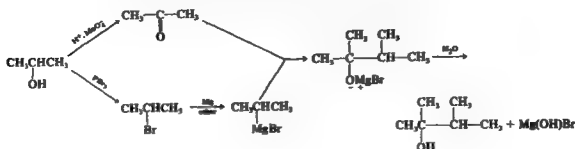
(أ) ٢- ميثانول $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHOHCH}_3$



(ج) ٢،٣- ثنائي ميثيل - ٢- بروتانول $(\text{CH}_3)_2\text{CCHOHCH}_2\text{CH}_3$ (لا يحدث تفاعل) .

مسألة ١٣- ٢٧ إذا كان كحول أيسوبروبيل هو المادة الضوئية الوحيدة المتوفرة ، بين كيف يمكن تحضير ٢،٣- ثنائي ميثيل - ٢- بروتانول

• هذا الكحول ٢°، ويحضر $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)_2$ من كاشف جريفارد وكيتون.

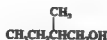


مسألة ١٤ - ٢٨ استخدم الفورمالدهيد و ٢ - بيوتانول لتحضر ١ - ٢ - ثنائي برومو - ٢ - ميثيل بيوتان.

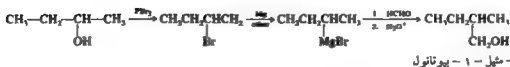
• الناتج عبارة عن ثنائي بروميد متجانس $\text{BrCH}_2\text{CBr}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، وهو يتكون من الألكين ٢ - ميثيل - ١ - بيوتين.



الذي يجب أن يحضر من

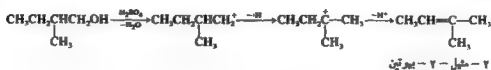


الذي يحضر بدوره كما يلي :



٢ - ميثيل - ١ - بيوتانول

وعم ذلك ، فإن نزع الماء من ٢ - ميثيل - ١ - بيوتانول بواسطة حمض الكبريتيك ، يعطي ٢ - ميثيل - ٢ - بيوتين عن طريق تعديل أيون الكربونيوم.



٢ - ميثيل - ٢ - بيوتين

ويحضر الألكين المطلوب بنزع الحمض المائي.



مسألة ١٤ - ٢٩ كيف تحضر

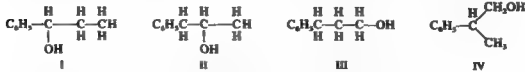


من بروميد البنزيل والبروبيونالدهيد



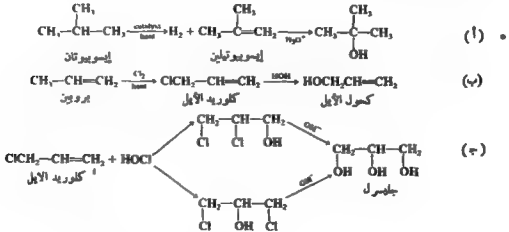
مسألة ١٢-٤٠ يتأكسد المركب $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ تحت ظروف بالغة الشدة إلى حمض البنزويك . وهو يتفاعل مع CrO_3 كما يعلو اختبار اليودفورم (مسألة ١٢-٧٤) ، فهل هذا المركب كيرال ؟

• بما أن ناتج الأكسدة هو حمض البنزويك ، فإن المركب عبارة عن مستبدل أحادي البنزين $\text{C}_6\text{H}_5\text{G}$. ويطرح $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ من $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ينتج $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ ، وهي صيغة السلسلة الجانبية المشبعة . ويدل الاختبار الموجب لمركب CrO_3 على وجود مجموعة OH^* أو 2^* ، والاحتمالات هي :



والمركب II فقط هو الذي يخضع على المجموعة $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ اللازمة لإعطاء اختبار موجب اليودفورم والمركب II كيرال .

مسألة ١٢-٤١ اقترح تحضيراً صناعياً ممكناً لكل من (أ) الكحول البيوتيل الثلاثي (ب) كحول الأليل ، (ج) الجليسرول $(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH})$



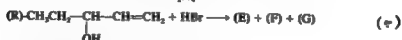
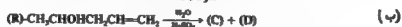
مسألة ١٢-٤٧ أعد أرقطاً من ١ للأقل إلى ٥ للأعلى ، لبيان النشاط النسبي للكحولات البنزيلية التالية تجاه HBr ، لتكوين بروميدات البنزيل : (أ) $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ ، (ب) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ ، (ج) $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ ، (د) COH و (هـ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.

• يتحدد التفرق في معدلات التفاعل على القدرة النسبية للكحولات ، بعد استبدالها بروتون ، على فقد الماء لتكوين R^+ . ويؤثر ثبات R^+ على ΔH^\ddagger لتكوين R^+ المبدئ في الحالة الانتقالية ، وبذلك يحدد المعدل الكلي للتفاعل .

وتساعد المجموعات الجاذبة للإلكترونات مثل NO_2 ، Cl الموجودة في موضع الباربا ، على تقليل ثبات R^+ وذلك بتكثيف الشحنة الموجبة وزيادة شدتها . وتعتبر مجموعة NO_2 (ج) أكثر تأثيراً لأنها تقلل من ثبات من طريق الإزاحة ومن طريق الرنين ، في حين أن Cl (أ) تقلل من الثبات من طريق الإزاحة فقط . وكلما زادت مجموعات التقليل على ذرة الكربون البنزيلية ، زاد ثبات R^+ .

(أ) ١ (ب) ٢ (ج) ٣ (د) ٤ (هـ) ٥

مسألة ١٣-٤٤ اذكر صيغاً تركيبية وعلامات كيميائية فراغية للمركبات الضوئية من (A) إلى (H)



• (أ) (A) مس أو ترانس $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ أو $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ، $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$ (B) ، $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (C) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (D) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (E) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (F) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (G) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (H) .
الرسمي . يمكن مهاجمة الوسيط $\text{CH}_3\text{C}^+\text{HCH}_2\text{CH}_3$ من الجهتين بواسطة HSO_4^- ليصل استروبيزيمات حصفي واسمي غير نشيط ضوئياً ، يمتلئ مائياً إلى ٢ - يوتانول الراسمي .



ويتمتع تفاعل المحللة قاعدة مركونية كوف ، وتتكون ذرة كربون كيرالية جديدة متشعبة . وتبقى ذرة الكربون الكيرالية الأصلية على هيئة R ، ولكن ذرة الكربون الكيرالية الجديدة قد تكون R أو S . ولا يتكون التيلستيريومان بكميات متساوية (انظر مسألة ١٧-٥) .

(ج) (E) هو $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$ -الراسمي ، (F) ترانس- ، (G) مس- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ الوسيط R^+ في تفاعل $\text{S}_{\text{N}}1$ الذي نحن بصدده هو كاتيون أيل يتم كتيه بالرنين (لا مركزية الشحنة)



ويقوم Br^- في الخطوة الثانية ، بمهاجمة واحدة من ذرى الكربون موجبة الشحنة ليصل أحد النواتج الثلاثة . وبما أن R^+ مطيح التركيب فإن ذرة الكربون الكيرالية في (E) يمكن أن تكون R أو S ، ولهذا يكون (E) واسمي . أما المركب (F) فهو الناتج الرئيسي لأنه أكثر ثباتاً (ترانس وثبات الاستبدال) .

(د) (H) هو (R)- $\text{CH}_3-\underset{\text{H}}{\text{CH}}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ (جزم $\text{S}_{\text{N}}2$ حدة ذرة كربون ١ أقل استبدالاً) ولا تتغير هيئة ذرة الكربون الكيرالية .

مسألة ١٣-٤٤ كيف تستطيع نظرية لويس للأحماض والقواعد أن تفسر وظيفة كل من (أ) ZnCl_2 في كاتلوف لوكاس ؟ (ب) الأثير كاتلوف في كاتلوف جريبارد ؟



() يتصرف R^+MgX كيميائي لويس ، لأن ذرة المغنسيوم Mg يمكن أن تكون وصلة تنسيقية مع زوج واحد من الإلكترونات غير المرتبطة في كل من ذرات الأكسجين في جزيئين من الأثير ستكون بذلك مركب الإضافة ،

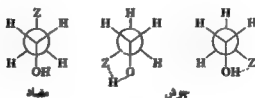


التي يلوب بسهولة في الأثير .

مسألة ١٢ - ٤٥ ارسم إسقاطات نيومات للأشكال الفراغية للإيثانولات المستبدلة التالية ، ثم توقع انتشارها النسبي :



• إذا استخدما الحرف Z رمزاً للمستبدلات Br ، H_2N ، F ، فإن الأشكال الفراغية يمكن أن تكون بصفة عامة ، متطابقة أو جوفى .

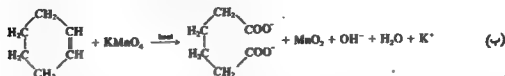
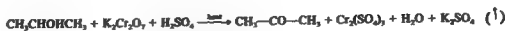


ويكون الشكل الفراغي جوفى هو الأكثر ثباتاً بالنسبة لكل من (أ) ، (ب) وهو أكثر وجوداً بسبب تكون رابطة هيدروجينية مع كل من N ، F ، والشكل الفراغي المتطابق هو الأكثر ثباتاً في (ج) لعدم وجود رابطة هيدروجينية ، ولأن تناظر القطب - قطب يؤدي إلى وقوع كل من Br ، OH في أوضاع متطابقة إلى أقصى حد ممكن .

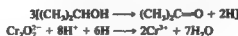
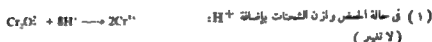
مسألة ١٣ - ٤٩ استنتج تركيب المركب $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ الذي يعطي البيانات التالية في طيف الرنين النووي المغناطيسي : $\delta = ٨$ ، $\delta = ٩$ (إشارة ثنائية ، ست ذرات هيدروجين) ، $\delta = ١٧$ (إشارة متعددة متعقدة ، ذرة هيدروجين واحدة) ، $\delta = ٣٢$ (ثنائية ، ذرتي هيدروجين) ، $\delta = ٤٢$ (إشارة مفردة ، ذرة هيدروجين واحدة ، وتختفي بعد درج المية مع D_2O) .

• الإشارة المفردة عند $\delta = ٤٢$ والتي تختفي بعد الرج مع D_2O تنبع من ذرة هيدروجين OH (مسألة ١٣ - ٢٢) ، ولابد أن يكون المركب أحد كحولات البنتايل الأربعة . وكحول الأيسوبنتايل $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ هو الوحيد الذي يعطى حل ست ذرات متكافئة من الهيدروجين (مجموعتها CH_3) والذي يمكن له تفسير الإشارة الثنائية عند $\delta = ٨$ من ست ذرات هيدروجين وكذلك الإشارة المتعددة من ذرة هيدروجين واحدة عند $\delta = ١٧$ ، والإشارة الثنائية للذرتي هيدروجين في المجال المنخفض عند $\delta = ٣٢$ بسبب وجود ذرة الأكسجين الجانبة للألككروبات .

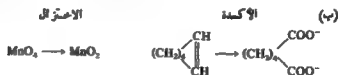
مسألة ١٤ - ٤٧ أكب المعدلات الأيونية للترزة لطاقلات ريدوكس التالية :



• أكتب المادلات الجزئية لتفاعلات الأكسدة والاختزال ثم اقل ما يلي (١) واذن الشحنات بإضافة H^+ إلى المحاليل الحسبة أو OH^- في المحاليل القلوية . (٢) واذن أعداد ذرات الأكسجين بإضافة جزيئات الماء إلى جانب من المادة (٣) واذن أعداد ذرات الهيدروجين بإضافة ذرات الهيدروجين إلى أحد جوانب المادة ، والمعد المضاف هو عدد المكنونات للأكسدة أو الاختزال .



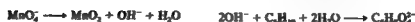
(٥) أضيف :



(١) في حالة القاعدة ، واذن الشحنات بواسطة OH^- :



(٢) واذن الأكسجين بالماء H_2O :



(٢) وايزن الهيدروجين : H

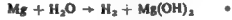


(٤) وايزن المكافئات :



(٥) أضف :

مسألة ١٣-٤٨ تسمى محاولة إزالة الماء من الإيثانول بالتقطير التجزيء ، ٩٥ ٪ إيثانول ، وهو أيزوتروب 'azeotrope' يصل عند درجة حرارة ثابتة هي ٧٨,١٥°م ولهذا أيزوتروب درجة غليان أقل من كل من الماء (١٠٠°م) والإيثانول (٧٨,٣°م) ويعتبر أى خليط من السوائل أيزوتروب إذا أصلى هذا الخليط بخاراً له نفس التركيب . كيف يوصى غليان الكحول ٩٥ ٪ مع المنسيوم لإزالة ما تبقى من الماء ؟ .



غير ذائب

ويقطر الإيثانول الجاف ، وهريسى المطلق ، تاركاً هيدوكسيد المنسيوم غير الذائب .

مسألة ١٣-٤٩ نرى السبب في أن أكثر القمم وضوحاً (أساسية) لركب ١ - بروبانول تظهر عند $m/e = ٣١$ ، بينما تظهر شتاتها لكحول الأليل عند $m/e = ٥٧$.

• ينكسر $CH_3CH_2-CH_2OH$ أسلفاً إلى



(عند $m/e = ٣١$) بدلا من $CH_3CH_2\dot{C}HOH + H$ ، وذلك لأن الرابطة $C-\dot{C}$ تكون أضعف من الرابطة $C-H$. أما في كحول الأليل ،



فإن الرابطة $C-H$ تنكسر لتصلى



(وله $m/e = ٥٧$) ويثبت هذا الكاتيون بكل من $CH_2=CH$ والأكسجين .

مسألة ١٣-٥٠ يسمى المركب $C_9H_{12}O$ في ثلاثي مثيل مفلوكسيد ، قة مفردة لبروتون مجموعة OH . ما هو هذا المركب ؟

• إذا كانت إشارة الهيدروجين في مجموعة OH إشارة مفردة ، فإن الكحول يجب أن يكون ٣° (مسألة ١٢-٦٠) . والمركب هو



الفصل الرابع عشر

الأثيرات والايوكسيدات والبيكولات

١٤ - ١ مقدمة - التسمية

الأثيرات البنية (المتصلة) سيمثلها الصيغة $R-O-R$ أو $Ar-O-Ar$ ، والأثيرات المنقطعة (غير المتصلة) هي $R-O-R'$ أو $Ar-O-Ar'$ أو $Ar-O-R$. وفي طريقة الإلتقاء ، تسمى كل من Ar ، R ، R' بكلمات متصلة ثم تضاف كلمة «أثير» . أما في نظام IUPAC فتسمى الأثيرات (ROB) كمشتقات الكوكسي (RO) للألكانات .

مثال ١٤-١ أذكر الاسم للثلاث وسم IUPAC للأثيرات التالية :



(أ) مثال ٥ - يورتول أثير ، ١-ميوكسي يوتان . (ب) إيسوبروبيل يورتول (ثاني) أثير ، ٢ - إيسوبروبوكسي يوتان (أثير أولول مشتقة من فرات الكربون كأساس للألكان) (ج) إيثيل نيل أثير ، إيثوكسي بزين (يسى عادة فيسول) . (د) إيثيل بارا - ثرونيث أثير ، بارا - ثروميوكسي بزين (يسى عادة بارا - ثرو أيسول) .

مثال ١٤-٢ اسم ما يلي : (أ) للأثيرات مزوم الأندراج صيوس (D ١,١٨) . (ب) للأثيرات نقط غليان أقل ما لإيسومراتها الكحولية . (ج) فوبالية كل من الأثيرات والكحولات الإيسومرية في الماء ، مقارونة .

(أ) زاوية الرابطة $C-O-C$ قيمتها حوال ١١٠° ، ومزوم الأندراج لكل من رابطة $C-O-C$ لا يلقى بشفه بشفاً (ب) غياب مجموعة OH في الأثيرات يستبعد وجود رابطة هيدروجينية ، ولذا لا توجد قوى كهالاب قوية بين جزيئات الأثير . على ذلك الموجودة بين جزيئات الكحول . والنتيجة البسيطة للأثيرات ليس لها تأثير يذكر . (ج) تسطيع قوة الأكسجين في الأثيرات تكوين رابطة هيدروجينية مع فرات الهيدروجين في جزيئات الماء .



١٤ - ٢ التفسير

الأثيرات البسيطة :

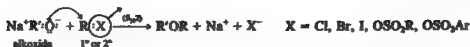
١- لزج - بزن - جازف - صاء من الكحولات (أنظر لم ١٢-٣ ، ص ١٧٥)

٢- طابيات لكل ٧° مع أكسيد الماء .

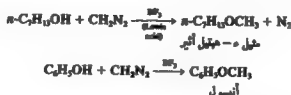


الأثيرات المنشطة :

١ - تفاعل ويلسون :

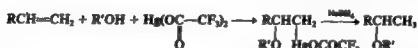


٢ - استخدام هيدروميثان لتكوين الأثيرات المنشطة :



٣ - تربية الألكوكسية - إزالة تربية 'Alkoxymercuration - demercuration' :

تم إزالة الألكينات في الكحول لتكوين الأثيرات



مسألة ١٤ - تارن ميكانيكية تكوين أثير بنزع الماء بين الجزيء من (أ) كحول ١ ، (ب) كحول ٢ ، (ج) كحول ٣ .

• (أ) بالنسبة للكحولات ١ ، مثل ١ - بيرتاتول ، تكون الميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ ، ويكون فيها الكحول هو النيوكليوفيل المهاجم ، والماء هو المبعثرة المتحركة ، ولا يوجد هناك تبدل .



(ب) الميكانيكية بالنسبة للكحولات ٢ هي $\text{S}_{\text{N}}1$.



ولا يستطيع $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ أن يتفاعل مع $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ أو أي كحول ٢ آخر ، وذلك بسبب الإعاقة الفراغية الكبيرة ؛ ولكنه يستطيع أن يتفاعل مع كحول ١ RCH_2OH كما هو موضح أعلاه .

(ج) تسطيع الكحولات ٣ أن تتفاعل بشكلًا لمرتبتين . وقد يحدث التبدل منه لتفاعلها بميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$.

مسألة ١٥ - أذكر الأثيرات التي تتكون في التفاعل بين H_2SO_4 المركز وكميات جزيئية متكافئة من الإيثانول ومن (أ) الميثانول . (ب) البيروتاتول الثلاث .

• (أ) تتفاعل هذه الكحولات ١ بميكانيكية $\text{S}_{\text{N}}2$ لتصل خليطاً من ثلاث أثيرات : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ من جزيئين من

CH_3OH ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ من جزيئين من CH_3OH ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ من جزيء من كل من CH_3OH ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{H^+} (CH_3)_3C^+OH_2 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_3C^+ \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{-H^+} (CH_3)_3C-O-CH_2CH_3$$

• الأثير هو $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$. ويقوم $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ بتكوين الأيون الثابت $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ الذي يتفاعل معه ذلك مع $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

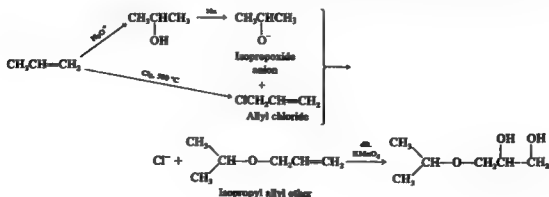
۴. سیکلو هکسیل ائیر . (ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (پ) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (۱)

$$\text{CH}_2^1\text{CH}_2^2\text{CH}^3=\text{CH}_2 + \text{H}_8(\text{OCOCF}_3)_2 + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2^4\text{CH}_2^5\text{CH}^6-\text{OC}_3\text{H}_7-n \\ | \\ \text{CH}_2\text{H}_8\text{OCOCF}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{NaOH/H}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_2^4\text{CH}_2^5\text{CH}^6(\text{CH}_2)_n\text{OC}_3\text{H}_7-n \\ | \\ \text{CH}_2\text{H}_8\text{OCOCF}_3 \end{array} \quad (v)$$

(ج) نزع الماء : كحول سيكلوهكسيل يمتص سيكلوهكسيل أثير في وجود حمض الكبريتيك . وهذا أثير بسيط .

(ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ من الطولوين والكحولات الأليفاتية .

(أ) يحضر الحليب كحول بالأوكسدة المحددة للأثير غير المشبع المذكور في مادة ١٤ - ٥ .

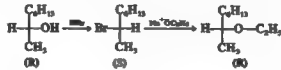




ونحتاج هذه الطريقة إلى خطوات أقل ما تحتاج إليه $p\text{-NO}_2C_6H_4CH_2O^- + C_2H_5Br$.

مسألة ١٤ - ١٤ (R) - ٢ - أوكنتول وأثيره الأليل لها دوران يسارى . تنبأ بالهيئة الفراغية وبعلامه دوران الأثير الأليل المحضر من هذا الكحول بواسطة (أ) التفاعل مع الصوديوم ثم C_2H_5Br ، (ب) التفاعل مع HBr المركز ثم مع $C_2H_5O^-Na^+$ ، وتغلب فيها في مذهب ذي ثابت عزل متخلف.

• (أ) لا تنكسر أي رابطة من الروابط المتصلة بذرة الكربون الكبيرة للكحول في هذا التفاعل ، ولذلك فإن الهيئة R لا تتغير ، والأثير يكون يسارى الدوران . (ب) هذه الظروف الخاصة بتفاعل الكحول مع HBr تساعد على ميكانيكية S_N2 ، وتغلب فيها ذرة الكربون الكبيرة . كذلك يتم الهجوم بواسطة RO^- بميكانيكية S_N2 والنتيجة النهائية لاثنتين متتاليتين هو الاحتفاظ بالهيئة الفراغية كما هي :

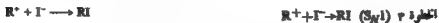


١٤ - ٢ الخواص الكيميائية

الاثيرات فاعلة للتفاعل بسبب وجود أزواج من الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة الأكسجين . أنظر مسألة ١٢ - ١٤ (أ) .

وتنكسر الاثيرات بواسطة HI المركز $(ROR + HI \rightarrow ROH + RI)$ ، وفي وجود زيادة من HI يتم التفاعل وتدخل الاثيرات كذلك في استبدال الفتح - المغرعة ذرة الكربون لها .

مسألة ١٤ - ٩ (أ) بين كيف تنكسر روابط الاثيرات بواسطة HI بميكانيكية S_N2 أو S_N1 . (ب) لماذا كان HI كالتف أفضل من HBr لهذا النوع من التفاعل ؟

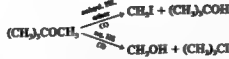


(ب) HI حمض أقوى من HBr ، ويسهل تركيزه أكبر من أيون الأوكزونيوم



وكذلك يعتبر I^- نيوكليوفيل أفضل في تفاعل S_N2 عن Br^-

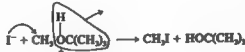
مسألة ١٤ - ١٥ - في الملاحظات التالية :



• تساعد القلوية المرتفعة للمذيب (H₂O) في تفاعل (2) على حدوث ميكانيكية S_N1 وتصل R⁺ .



أما القلوية المنخفضة للمذيب (الأثير) في تفاعل (1) فتساعد على ميكانيكية S_N2 ، ويقوم النيوكليوفيل I⁻ بهجوم ذرة الكربون المحبوسة CH₃ .

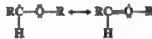


مسألة ١٤ - ١١ - لماذا يتكسر الأثير ArOR ليحل RI ، ArOH ، ArI بدلا من ROH ، ArI ؟

• لا يحدث الهجوم من نوع S_N2 بواسطة I⁻ بسهولة على ذرة كربون في حلقة البنزين ، ولا يتكون C₆H₅I بواسطة تفاعل S_N1 ، ولهذا لا يمكن أن ينتج ArI .

مسألة ١٤ - ١٢ - لماذا تحدث تفاعلات استبدال النقر للأثيرات غالباً على ذرة الكربون ألفا ؟

• الوسيط الناتج وهو شق ألفا - الكيل RCHOR يتم كتيته بعدم مركزية الكثافة الإلكترونية بواسطة ذرة الأكسجين المحبوسة من خلال ارتباط π المعطى . وعلى ضوء الرنين يمكن كتابة ذلك كما يلي :



مسألة ١٤ - ١٣ - أذكر ميكانيكية لتكوين الهيدروبيروكسيدات المتفجرة الصلبة مثل



من الأثيرات والأكسجين . (ب) لماذا يجب تنقية الأثيرات قبل التطهير ؟



(ب) قد يعزى الأثير على الهيدروبيروكسيدات التي تتركز أثناء تطهير الأثير وقد تتغير . وتنشئ الأثيرات عادة بمخلطها مع محلول كبريتات الحديدوز التي تتحول الهيدروبيروكسيدات إلى الكحولات غير المتفجرة (ROOH → ROH) .

مسألة ١٤ - ١٤ حل يتكون البروكسيد بسرعة أكبر مع $(RCH_2)_2O$ أو مع $(R_2CH)_2O$ ؟
 • يتكون بسرعة أكبر مع $(R_2CH)_2O$ لأن الفلز 2° أكثر ثباتاً ويتكون بسهولة .

مسألة ١٥ - ١٤ كيف يمكن التمييز بين $C_2H_5OC_2H_5$ ، C_2H_5OH بواسطة (أ) التفاعلات الكيميائية ، (ب) الطرق الفيزيائية .

• (أ) يعلو - C_2H_5OH اختاراً موجباً مع CrO_3 في وجود الحمض ، ويصاحبه منه الهيدروجين . عند إضافة الصوديوم ، ولا يعلو الأثير الإثيل الجفاف كلا الاختيارين .

(ب) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب $n-C_2H_5OH$ يظهر به امتداد الرابطة $O-H$ عند حوالى 3000 سم^{-1} .

مسألة ١٦ - ١٤ أذكر الاختياراً كيميائياً لتمييز بين $(C_2H_5)_2O$ ، C_2H_{12} .

• الأثير الإثيل $(C_2H_5)_2O$ له خواص قاعدية ويلترب في حمض الكبريتيك المركز وبذلك يختلف عن الهيدروكربون C_2H_{12} .

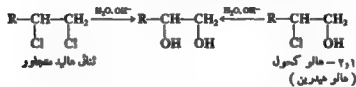


١٤ - ٤ الجليكولات

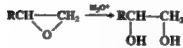
تصنيف الجليكولات - ١٥ ، ١٦ :

١ - أكسدة الألكينات (أنظر جدول ١-٦ ومسألة ٤٠-٦ ، ٣١) .

٢ - الفصل التالي لثلاث هاليدات الألكايلين والجليكولات :



٣ - الفصل التالي لأوكسيد الأورليينات :



٤ - اختزال مركبات الكبريتيل :

تصنيف الجليكولات - ١٦ ، ١٧ المتناسقة التي تعرف باسم الينيكولات ، بطريقة الاختزال ثنائية الجزئية للألدهيدات أو الكيتونات



مسألة ١٨ - ١٦ ما هو المركب الذي تستخدمه لتصفير ٣،٧ - ثنائي فني - ٣،٧ - هيدروكربون دايلول

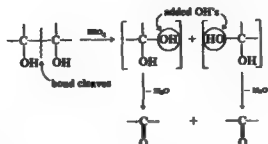


براسة (أ) التحلل المائي لمادة ؟ (ب) الاعتزال ثنائي الجزيء لمركب كربونيل ؟

• (أ) $C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)OHC_6H_5$ أو $C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)ClC_6H_5$ (ب) $C_6H_5COCH_3$.

التفاعلات المميزة للجليكولات

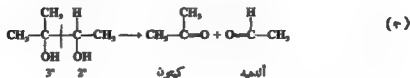
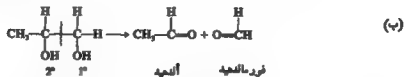
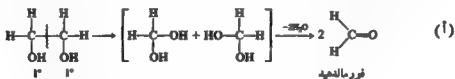
١ - الأكسدة مع كسر الرابطة ببعض نواتج الـ HIO_4



تتطلب مجموعة OH ١ $H_2C=O$ ؛ وتتطلب OH ٢ $RCHO$ ؛ وتتطلب OH ٣ كيتونا $R_2C=O$ وعند وجود مجموعتي هيدروكسيل متجاورتين في كحول مثله الهيدروكسيل فإن هذا الوضع يسمى « التجاور » ويطلق عدد جزيئات HIO_4 المستهلكة في التفاعل كل عدد هذه التجاورات .

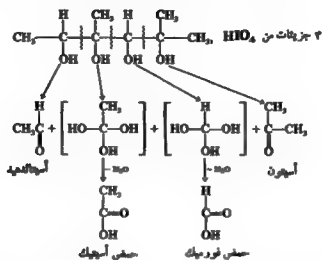
مسألة ١٤ - ١٨ اذكر النتائج المتوقعة من أكسدة وكسر الرابطة لجليكولات التالية :

(أ) $HOCH_2CH_2OH$ (ب) $CH_2CHOHCH_2OH$ (ج) $(CH_2)_3COHCHOHCH_2$ (د) $HOCH_2CH_2CH_2OH$



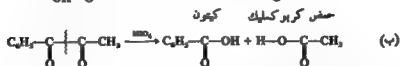
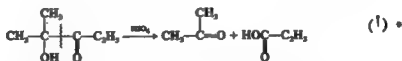
(د) لا يحدث تفاعل . لاقع مجموعات الهيدروكسيل على ذرات كربون متجاورتين .

مسألة ١٤ - ١٩ اذكر النتائج المتوقعة وعدد جزيئات HIO_4 التي تستهلك عند تفاعلها مع ٢، ٤، ٦، ٨، ١٠ - ثنائي مثيل - هكسان - ثرول . وضح التجاورات بخطوط مخرجة .



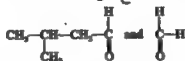
لاحظ أن مجموعات $\text{C}-\text{OH}$ التي تقع في وسط الجزيء تتأكسد إلى COOH - نظراً لكسر رابطة الكربون $\text{C}-\text{C}$ على كلا الجانبين .

مسألة ١٤ - ٢٠ يحدث كسر فوق البورات أيضاً - القلوي - هيدروكسي كينونات والقلوي - ثنائي الكينونات . اذكر النواتج المتكونة من (أ) $(\text{CH}_3)_2\text{COHCC}_2\text{H}_5$ (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$

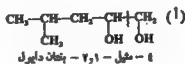
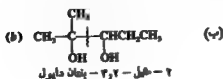


مسألة ١٤ - ٢١ ما هو الجليكول الذي يتأكسد بواسطة HIO_4 إلى : (أ) $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ، $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CHO}$ ؟ (ب) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ؟

* اكتب تراكيب النواتج بحيث تكون مجموعات $\text{C}=\text{O}$ في وضع رأسي



أوصل هذه التراكيب خلال ذرات كربون مجموعات الكربونيل ، ثم استبدل OH بمجموعة OH لتعطي :



مسألة ١٤ - ٢٢ ما هو المركب الذي يتفاعل مع ٢ مول من HIO_4 ليحلل خليطاً مكوناً من $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ، HCOOH ، CH_3CHO ؟

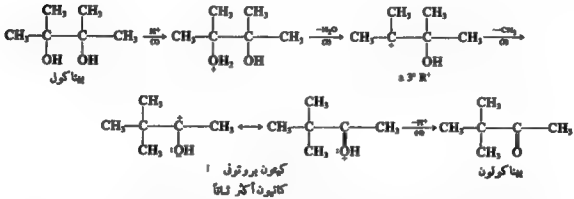
• نرى الأكسدة بواسطة ٢ مول من HIO_4 لتكوين ٣ مول من الناتج أن المركب تراويل وبه ٣ تجاويف . . وينتج HCOOH من أكسدة ذرة الكربون الوسطى بينما ينتج الألديمينان من ذرة الكربون القويتين على كلا جانبي هذه القوة .



تعدل البيناكول :

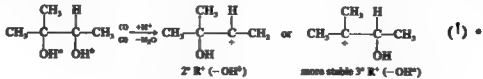
تعمل الجليكولات عند تسليتها بالحمض القوي لتعطي أو كهيونات بواسطة التمدد . وهناك أربع خطوات :

(١) دخول بروتون على مجموعة OH ، (٢) فقد الماء H_2O لتكوين R^+ ، (٣) انكسار - $\text{C}-\text{C}-$ ، (٤) بالنتيجة لكل من H^+ أو Ar^+ حيث يتكون كاتيون أكثر ثباتاً ، (٥) فقد بروتون H^+ لتكوين الناتج .

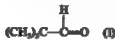


وعندما تكون الجليكولات غير متناقة ، فإن الناتج المتكون يعتمد أساساً على أي من مجموعتي المايروكسيل هي التي يتم فقدتها على هيئة الماء لتكوين الكاتيون الأكثر ثباتاً R^+ ، ثم بعد ذلك على طبيعة المجموعة المهاجرة . وترتيب القدرة على الهجرة هو $\text{Ar}^+ < \text{H}^+$ أو R^+

مسألة ١٤ - ٢٣ اكتب الصيغ التركيبية لقنوات الرئيسية في تعديل البيناكول لكل من : (أ) ٢ - ميثيل - ٣ - بيوتان دايول ، (ب) ١ - ثنائي فيل - ٢ - ميثيل - ٣ - بيوتان دايول ، (ج) ١ - ثنائي فيل - ٢ - ثنائي فيل - ٣ - بيوتان دايول . وضع مجموعة OH التي استقبلت البروتون والمجموعات المهاجرة .



يدخل R^+ ، وهو المفضل ، في تعديل بيتانول مجموعة CH_3 سطحياً

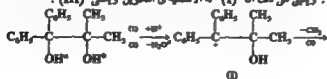


أوتصل يتناول مجموعة H: ليحل

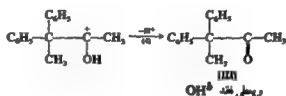


وبما أن هناك فرقاً ضيقاً في قدرة كل من H أو R على الهجرة ، فإن كلا من (I) ، (II) يصبحان ناجحين رئيسيين .

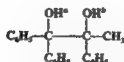
(ب) إدخال هيدروجن على OH^+ ، ثم فقد الماء ، يطي (I) كما هو موضح فيما بعد . ويطي التفاعل المائل مع OH^+ ، $(CH_3)_2C(OH)C^+(CH_3)_2$ ، (II) ، وبما أن (I) يثبت بواسطة مجموعة C_6H_5 في حين يثبت (II) بمجموعة CH_3 فإن (I) يكون أكثر ثباتاً من (II) . وينتهي حل ذلك أن (I) له الأفضلية في التكوين ويطي (III) .



(III)

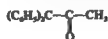


ويطي فقد OH^+



(٥)

يطي فقد OH^+ الكاتيون $(C_6H_5)_2C^+-C(OH)(C_6H_5)(CH_3)$ الأكثر ثباتاً . ويهاجر المجموعة C_6H_5 بدلاً من CH_3 حيث تعطي

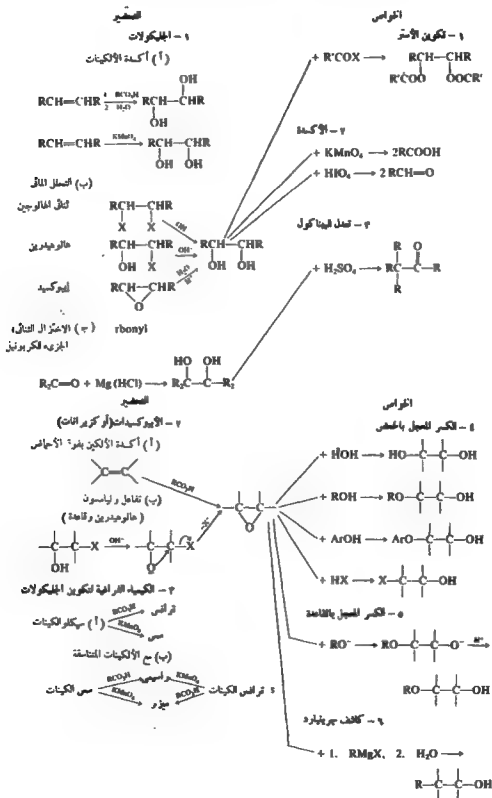


وهو الناتج الرئيسي . أما هجرة CH_3 فتعطي



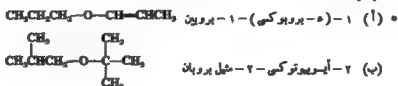
الذي ينتج كذلك من فقد OH^+

١٤ - موجز كيمياء الجليكولات



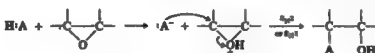
مسائل إضافية

مسألة ١٤ - ٢٤ اذكر الصيغة التركيبية واسم IUPAC لكل من (أ) ١-بروبيل بروميد أثير (ب) أيسوبوتيل بيوتيل (لثلاث) أثير .

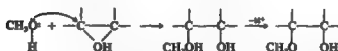


مسألة ١٤ - ٢٥ اشرح السبب في أن $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ لا يمكن تحفيزه بقطار ولياسون أو بقطار نزع الماء من $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.
 • يؤدي التفاعل بين $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-\text{K}^+$ و $(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$ إلى إزالة Et وتكوين الأيسوبوتيلين . وينتج هذا الألكين كذلك من تفاعل $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ مع حمض الكبريتيك ، حيث ينفذ R^+ كاتيون البيوتيل الثلاثي الناتج بروتون H^+ . والمجموع بواسطة $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^+$ على الكحول $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ الذي يؤدي إلى تكوين الأثير ، يجر تفاعل معاكساً فراغياً - وقد يرجع عدم ثبات أثير البيوتيل الثلاثي في حمض الكبريتيك إلى الارتحام القوي لجسومات الثلاثي .

مسألة ١٤ - ٢٦ اذكر أساليب ميكانيكية الإضافات المصنعة بالحمض والقاعدة ، إلى أكسيد الأثيلين ، ثم اذكر الصيغة التركيبية لنواتج إضافة كل ما يآل : (أ) H_2O ، (ب) CH_3OH ، (ج) CH_3NH_2 ، (د) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$.
 • في وجود الحمض ، يتم أولاً إدخال بروتون على ذرة الأكسجين



ويصليح الأيوكسيد البروتوني أن يتفاعل كذلك مع المذيبات النيرة كلوروفورية حل CH_3OH .

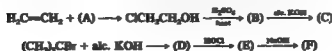


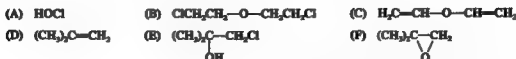
وفي وجود القاعدة ، تنفتح الحلقة بالمجموع النيوكليوفيل على ذرة الكربون الأقل استبدالاً لتصل أثيرون الكوكسيد الذي يستقبل بروتون منه ذلك . ويمضي النشاط إلى الحلقة الثلاثية شديدة التوتر التي تكسر بسهولة .



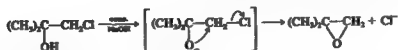
(أ) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ، (ب) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ، (ج) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ، (د) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

مسألة ١٤ - ٢٧ اشرح تركيباً لكل من المركبات من (A) إلى (F)





وتكون أكسيد أسيتونيان (F) عبارة عن تفاعل 2 مع 5 داخل



مسألة ١٤-٢٨ حل بحسب قيم $m/e = 1.02 \times 10^{-8}$ (قوة الأساس) مع e^- يورثل أنيل أثير (A) أو مع e^- بتقل طيل أثير (B) ؟ اذكر تركيب القنات التي يصادف إيجابك .

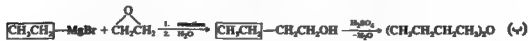


P^+ الأصلية $m/e = 10.2$ ، وهو الوزن الجزيئي للأثير . وتنشأ القيم الأخرى كما يلي :



ويحدث قلقت أيونات P^+ للأثيرات أساساً عند الروابط $C-C$ و $C-H$. مع هذه البيانات الخاصة بالأيون $H_2C^+-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ ($m/e = 87$)، أكبر ايرابية $C=C$ و $C-H$ ($m/e = 99$)، أكبر ايرابية CH_3O-CH_2 ($m/e = 45$)، ولكن هذه الأيوانات تتكون الكاتيون (B) في $C-C$ إلى تكوين الكاتيون $C-H$.

مسألة ١٤ - ٢٩ خضر الأثيرات التالية مجففة بالهيدزين أو الطولوين أو الفينول (C_6H_5OH) أو السيكلوهكسانول أو أي مركب الهالوج به ثلاثة ذرات من الكربون أو أقل ، أو أي مذيب أو كلث فيه مضوى : (أ) أثير ثنائي البنزيل ، (ب) ثنائي أ - ميثيل أثير ، (ج) أثيل أميريويل أثير ، (د) سيكلوهكسيل ميثيل أثير ، (هـ) بنوا - تروغنيل أثيل أثير (و) ثنائي فانييل أثير ، (ز) ثنائي فنييل أثير .



استخدم RX^a لاختبار من تقاطع الإزاحة E2 المتفاني أو استلزم



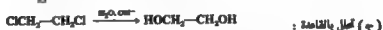
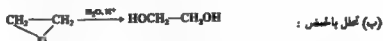
يحتاج تقطير ويليامسون لإثير اويل الكل إلى أن تكون As جزءاً من التيركاتويل ArO^- وليس من الهاليد ، نظراً لأن OH^- لا تعمل بسهولة في استبدالات S_N2 . لاحظ أنه نظراً لأن $ArOH$ أكثر حمضية بكثير من ROH ، فإنه يتحول إلى ArO^- بواسطة OH^- بدلاً من Na كما في حالة الكحول .

(و) أنظر مسألة ١٤ - ٢٧ ، مركبات (A) ، (B) ، (C) . ولا يمكن استخدام كحول التانينيل $H_2C=CHOH$ ككافأ ابتدائية لأنه غير ثابت ويصعد إلى الأستالدهيد CH_3CHO . ولا بد من إدخال الرابطة الثلاثية بعد تكوين رابطة الأثير .



لا تدخل الفينولات في تفاعل نزع الماء بين - الجزيئ . وبالرغم من أن حالات الأريل لا يمكن استعمالها ككافأ أساسية حفاظة في تخليق ولياسون النموذجي ، إلا أنها تدخل في تخليق سائل مشابه لتخليق ولياسون عند درجات الحرارة المرتفعة في وجود التحاس Ca .

مسألة ١٤ - ٣٠ صفر جليكول الأثيلين من المركبات التالية : (أ) أنيلين ، (ب) أكسيد الأثيلين (ج) ١,٢ - ثنائي كلورو إيثان.



مسألة ١٤ - ٣١ مائي الوحدة البنائية التي يلزم وجودها في جزيء مائي الحصول على CO_2 في تفاعل كسر الرابطة بفرك الهيدرات ؟

• CO_2 هو انهداريه سطح الكربونيك



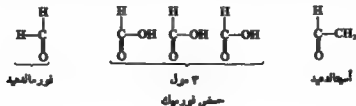
وتغير مجموعات OH إلى كسر دهاني $C-C$ ، هيدروكربون ، وعلى هذا يلزم وجود $C=O$ في المادة الأصلية . وإحدى الوحدات المتصلة هي :

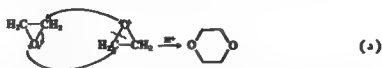


وفيها تتحول ذرة الكربون الوسطى إلى CO_2 .

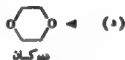
مسألة ١٤ - ٣٢ يتفاعل مول واحد من المركب $C_6H_{10}O_2$ مع ٤ مول من HIO_4 ، وتتكون نتائج التأكس (بالمول) : H_2CO ١ ، CH_3CHO ٢ ، $HCOOH$ ٣ . لذكر تركيباً مفصلاً للمركب $C_6H_{10}O_2$.

• هناك أربعة دمجورات ، وتتكون الألديدات $H_2C=O$ ، CH_3CHO بأربعة مجموعات $C-OH$ الطرفية . ويصير نتائج الكحول المتصل على جانبي من مجموعات $C-OH$ الوسطية ، وهي تنقسم إلى $HCOOH$. والنتائج المتدا





مسألة ١٤ - ٢٥ تسمى الأثيرات كذلك بالطريقة الأوكروا ، خاصة تلك التي تتكون من رابطة أثيرية واحدة . وتسمى ذرات الأكسجين الأثير وكتابتها ذرات كربون منه تميز أطول سلسلة هيدروكربونية ، ثم يرمز إلى الأكسجين بالخط أو كرا - OCH₃ ويرسم برسم الدلالة على موقعه استخدم هذه الطريقة لتسمية مايلي :

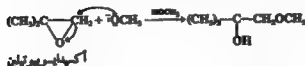


مسألة ١٤ - ٢٩ اذكر ميكانيزم تفسر تكون الأيسومرات الخطية من خلال

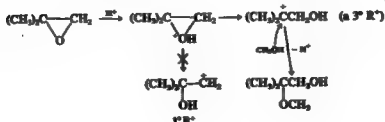


مع الكحول الخطي CH₃OH في الوسط الحامضي (H⁺) وفي الوسط القاعضي (CH₃O⁻) .

• يتفاعل CH₃O⁻ بميكانيكية S_N2 ، ويهاجم ذرة الكربون الأقل استبدالاً



وفي وجود الحامض ، تفضل ميكانيزمات S_N1 و R⁺ الأكثر ثباتاً .

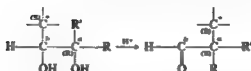


مسألة ١٤ - ٢٧ اكتب تركيباً لكل من نواتج تفاعل مايل :



يسرى تفاعل (ب) من طريق R^+ من النوع البزيلي الثابت $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{OH}$.

مسألة ١٤ - ٣٨ لوحظت الكيمياء الفراغية التالية في تفاعل الينيكول التالي :



وتدل كل من (S) ، (R) على الهيئة ، وهي تستخدم لتعيين ما إذا كان هناك احتفاظ بالهيئة أم انقلاب . وذرة الكربون المرفقة C^+ والمرتبطة بذرة الكربون C^+ ، ذرة كيرالية صف الكيمياء الفراغية للمجموعة المهاجرة .



وكل ذرة الكربون C^+ التي تحت الطرف المهاجر اليه . أشرح حالة انتقالية خطوة الهجرة .

• توجد المجموعة المهاجرة على هيئة (S) في كل من المواد المتفاعلة والنتج ، وهي بهذا تهاجر مع احتفاظها بالهيئة ثابتة . وتبدأ المجموعة المهاجرة بالارتباط مع الجانب الأيسر لذرة الكربون الطرفية C^+ قبل أن تترك C^+ نهائياً .

وتتطلب ذرة الكربون الطرفية C^+ حيث أن هيئة تتغير من (R) إلى (S) وذلك لأن المجموعة المهاجرة تبدأ في الارتباط مع ذرة الكربون C^+ من الجهة الخلفية المقابلة للجهة التي تنفصل عنها المجموعة المتحركة H_2O ، والحالة الانتقالية هي



مسألة ١٤ - ٣٩ يحل المركب $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ اختصاراً سالباً مع HIO_4 . اذكر جميع التركيبات المحصلة ، ثم وضع كيف يمكن باستخدام أطراف الرنين التوري المتطابق التمييز بين هذه التركيبات . لاحظ أنه يمكن عدم أخذ مركبات الدايلول التوافقية في الاعتبار حيث أنها غير ثابتة عادة .

• لا توجد هناك درجات لعدم التماثل ، وبهذا لا توجد حلقات أو روابط متعددة . ويجب أن توجد ذرات الأكسجين على هيئة $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ أو $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ، ومن الممكن أن يكون المركب دايول أو هيدروكسي أثير أو ثنائي أثير . ويؤدي الاختيار السالب مع HIO_4 إلى استبعاد وجود الدايلول الجاور . والأشكال المحصلة هي : دايول ' $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ' (A) ، اثنين من مركبات هيدروكسي أثير ' $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ' (B) ، ' $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ' (C) ، وثنائي أثير (أستاد) ' $(\text{D})\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ ' .

ويمكن التعرف على المركب (D) من طيف الأشعة تحت الحمراء فلا توجد به مجموعة OH ، وبمضي هذا الدم وجد امتداد O—H في هذا الطيف ولا نشاهد قمم أعلى من ٢٩٥٠ سم^{-١}. ويمكن تمييز (A) عن كل من (B) ، (C) بطيف الرنين النووي المغناطيسي . وتوجد في (A) ثلاثة أنواع فقط من ذرات الهيدروجين المتكافئة ، كما هو موضح في حين أن كلا من (B) ، (C) يحتوي على أربعة أنواع . وبنيين من طيف الرنين لمركب (C) في ثنائي ميثيل سلفوكسيد أن جميع قمم الهيدروجين منقسمة: H^٣ رباعية ، وتزدوج مع H^٤ الثلاثية ، و H^٢ ثنائية تزدوج مع H^١ الثلاثية . ويوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب (B) في ثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO إشارة أحادية حادة للهيدروجين H^٤ التي تتكامل لثلاث ذرات من الهيدروجين . وهناك فروق أخرى يمكن ملاحظتها ، ولكن هذه الفروق المذكورة أعلاه تكفي للتعرف على هذه المركبات . وثنائي ميثيل سلفوكسيد DMSO المستخدم من النوع المستبدل بالهيدروتيروم SO_٢(CD) وذلك لمنع التفاعل مع الطيف .

الفصل الخامس عشر

المركبات الكربونية

١٥ - ١ التسمية

تحتوي المركبات الكربونية على مجموعات H أو R أو Ar متصلة بمجموعة الكربونيل



وتحتوي الألديدات على ذرة هيدروجين واحدة على الأقل مرتبطة بمجموعة الكربونيل ، وتحتوي الكيتونات على مجموعات R أو Ar فقط .

الإلهجات :

تعمل الأسماء الثلاثة محل المقطع ، وتأكله ، وكلية حصى في أسماء الأحماض الكربوكسيلية المقابلة وتُسبَل بكلمة النعبد . وتحدد مواضع المجموعات المستبدلة بواسطة الحروف الإفرقية مثل



وتستخدم أسماء IUPAC أطول سلسلة بها مجموعة الألديد ---CH=O ، ثم يضاف المقطع ، كـ ---al ، في نهاية اسم الألكان . وترقم ذرة كربون مجموعة الألديد برقم ١ . وتسمى كذلك مجموعة الألديد بمجموعة الفورميل .

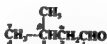
الكيتونات :

تستخدم الأسماء الثلاثة اسم المجموعة R أو Ar على هيئة كلمات منفصلة بمصاحبة كلمة كيتون . ويقوم نظام IUPAC بإضافة المقطع ---one ، إلى اسم أطول السلسل .

أما في الإلزيئات التي تحتوي على مجموعات وظيفية مثل ---COOH والتي يأت ترتيبها أولاً في التسمية ، فيشار إلى وجود مجموعة الكربونيل فيها بإضافة المقطع ---keto ، وهكذا يصبح $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ حمض كيتوبنتانويك .

مسألة ١٥-١ اذكر الأسماء الثلاثة وأسماء IUPAC لكل من (أ) CH_3CHO ، (ب) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$ ، (ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_2\text{CHO}$ ، (د) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$ ، (هـ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ ، (و) $\text{H}_2\text{C=CHCOCH}_3$.

• (أ) أسيتالدهيد (من حمض أسيتيك) ، إيثانال ، (ب)



هـ - ميثيل هيدروكسي بنزال ، ٣ - ميثيل بوتانال ، (ج) ٣ - كلورو بنزال ، ٢ - كلورو بنزال ، (د) ميثيل إيسوبوتيريل

كيتون ، ٣-مethyl-٢-بيوتانون ، (أ) إيثيل فيل كيتون ، ١-فيل-١-بيوتانون (بروبيونون) ، (و) ميثيل فانييل كيتون ، ٢-بيوتين-٢-ألون . ونهضة $C=O$ أنضائية في الترتيب على مجموعة $C=C$.

مسألة ١٥-٧ أكب صيغاً تركيبية لكل من (أ) ميثيل إيسوبوتيل كيتون ، (ب) فيل أسيتالدهيد ، (ج) ٢-مethyl-٣-بنتانون ، (د) ٣-مكيتال ، (هـ) بيتا-كلورو بروبيونالدهيد .



مسألة ١٥-٢ أكب أسماء IUPAC، والأسماء الشائعة لكل من (أ) $(\text{CH}_3)_2\text{CCHO}$ ، (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ، (ج) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$ ، (د) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ ، (هـ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

• (أ) ٢،٢-ثنائي بروميثال ، ألفا ، ألفا-ثنائي ميثيل بروبيونالدهيد ، أو ثلاثي ميثيل أسيتالدهيد ، (ب) ٣-فيل بروميثال ، سينمالالدهيد ، (ج) ٢-هيدروكسي بروميثال ، بيتا-هيدروكسي بروبيونالدهيد ، (د) ٤-مethyl-٣-بنتين-٢-ألون ، أكسيد سيثيل ، (هـ) ٤-مethyl-٣-مكيتون ، إيثيل بيوتيل (ثانوي) كيتون .

مسألة ١٥-٤ يغل كحول ٥-بيوتيل عند 118°C ويغل ٥-بيوتيرالدهيد عند 76°C مع أن أوزانها الجزيئية هي ٧٤ ، ٧٢ على الترتيب . اشرح السبب في ارتفاع درجة غليان الكحول .

• الرابطة الهيدروجينية بين جزيئات الكحول هي المسؤولة عن ارتفاع درجة الغليان .

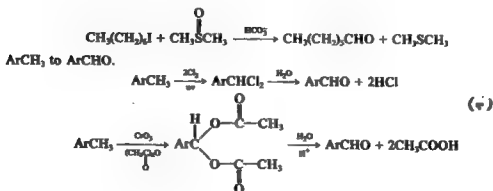
١٥-٢ طرق التحضير

الألدهيدات :

١- الأكسدة :

(أ) (انظر مسألة ١٨-٣) ، (ب) .

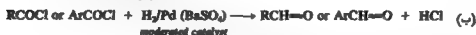
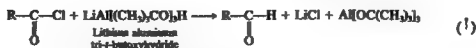
(ب) حالات الكيل 101 مع ثنائي ميثيل سلفوكسيد في وجود قاعدة



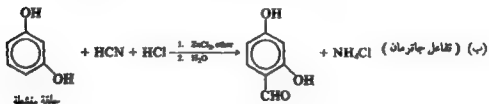
ثنائي أسيتات تولم

(د) أكسدة مركبات فانييل يوردان المحضرة من الألكانات (ص: ١٥٠) .

٧ - اختزال كلوريدات الأسيل $(R-C(=O)Cl)$



٧ - إدخال مجموعة الألدهيد CHO (فورملة formylation)



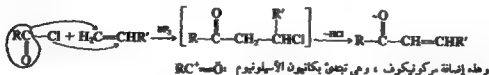
الكيفيات :

١ - أكسدة الكمولات ٧* (مسألة ١٣ - ٢٥ (1)).

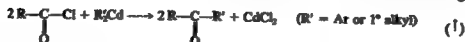
٢ - أسيلة المخلقات الأروماتية :

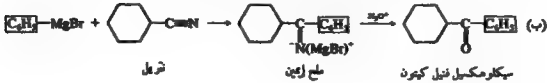


٢ - أسيلة الألكينات :

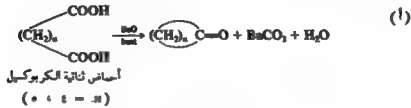


٤ - مع المركبات المتعددة الغلابة :

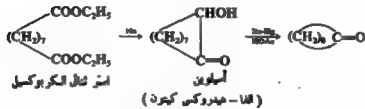




٥ - تحضير الكيتونات الحلقية من الأحماض ثنائية الكربوكسيل ومشتقاتها :



(ب) تحضير الكيتونات الحلقية ذات الحلقات المتوسطة والكبيرة بفضائل الأسيلون .



٦ - أكسدة مغلطات الكيلات البوران (انظر مسألة ٦ - ٢٢ (ر) لتفاعل هيدريد البوران)



تتحول ذرة الكربون الثنائية إلى تحمل عدداً أكبر من ذرات الهيدروجين إلى مجموعة C=O . ويمكن كذلك تحويل الألكينات إلى ثنائي الكيل كبريتولات بطريقة الأكسدة الكربونية .



٧ - هيدرة الألكينات (ص ١٥٠) .

مسألة ١٥ - ما هي الظروف اللازمة لأكسدة الكحول RCH_2OH إلى التيميد $(RCHO)$ بواسطة ثاني الكرومات

المخففة ؟

٥ - يجب إزالة $RCHO$ من خليط تفاعل الأكسدة بمجرد تكوّن ، وذلك لمنع زيادة أكسدة إلى $RCOOH$ ولكن يجب الإبقاء على الكحول في الخليط ويمكن إزالة الأتيميدات التي تتل تحت 100°C ، وهي هوجة غليان الماء ، (للالجب) ، وذلك بالتقطير .
وحدة ما يتكون الكحول المقابل أصل غلياناً من الأتيميد .

ويمكن أكسدة الكحولات بتسليخ أليفاتها مع النحاس الساخن (٢٥٠ - ٣٠٠ م°)



ولا يمكن استخدام هذه الطريقة في حالة الكحولات التي تفقد الماء بالحرارة .

مسألة ١٥ - ١٦ لماذا لا يمكن تحضير الكيتونات من RCOCl وكاليف جرينارد R'MgCl ، بالرغم من إمكانية تحضيرها من R'_2Cd ، RCOCl ؟

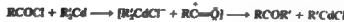
• يتفاعل كاليف جرينارد مع الكيتون الناتج بسرعة أكبر من سرعة تفاعله مع RCOCl ، والناتج عبارة عن كحول °٢ .



والرابطة R'-Cd أقوى من الرابطة R-Mg لأن الكاديوم عنصر موجب الكهربية (القدر على فقد الإلكترونات) بنسبة أقل من المغنسيوم (مسألة ١٥ - ٥٠) . كذلك فإن مجموعة R'_2Cd في R'_2Cd ليست نيوكليوفيلية بدرجة كافية كي تضيف إلى مجموعة الكربونيل .

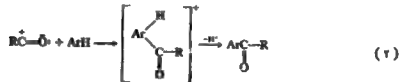


لما ذرة الكاديوم في R'_2Cd فهي الكتروليفل قوي بدرجة تكفي لهذه التفاعل :



مسألة ١٥ - ٧ اقترح ميكانيزمة لأسيلة ArH بواسطة RCOCl في وجود AlCl_3 .

• تشبه الميكانيزمة مشابهًا في حالة الأسلة :



مسألة ١٥ - ٨ ما هي النتائج التي تتكون في التفاعلات التالية ؟ (١) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، H^+

(ب) $\text{LiAl}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ، CH_3COCl (٢) ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ، H^+ (٣)

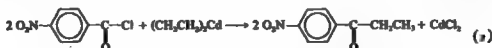
(د) AlCl_3 ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ، CH_3COCl (٤) ، AlCl_3 ، C_6H_6 ، CH_3COCl (٥)



• (أ) CH_3CHO (كمثل بعض الأسمدة إلى CH_3COOH)



(د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ؛ لا يحدث تفاعل . ولا تحدث الأسيه كما هو الحال في الألكلة ، لأن مجموعة NO_2 تنقل من نشاط الحلقة .



مسألة ١٥ - ٩ : وضع المواد اللازمة لتضخيم المركبات التالية بواسطة التفاعلات الموضحة :



• (أ) $\text{R}'\text{C}\equiv\text{N} + \text{RMgX}$. وتنتج ذرة كربون مجموعة الكبرونيل في RCOR' وكذلك إحدى مجموعات الألكيل (R') من $\text{R}'-\text{C}\equiv\text{N}$ ؛ بينما تنتج المجموعة الأخرى R من RMgX . والاحتمال الممكن هما :

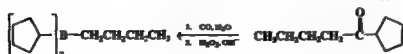
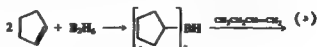
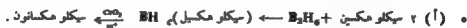


(ب) مجموعة R المرتبة بمجموعة $\text{C}=\text{C}$ هي جزء من الألكين ، وتأخذ المجموعة $\text{O}=\text{C}-\text{R}'$ من جزيء $\text{R}'\text{COCl}$.



لا يتفاعل كل من $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ مع AlCl_3 نظراً لأن ذوق الكلور المتصلين بمجموعة الأريل يقللون من نشاط الحلقة .

مسألة ١٥ - ١٠ : استخدم هيدروكربون لتضخيم (أ) سيكلو هكسانون ، (ب) ثنائي سيكلو هكسيل كيتون . (ج) بنتانل ، (د) -٥- بيوتيل سيكلو بنتيل كيتون .

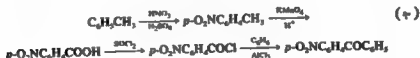


وعند استخدام الكيولات البورون المخططة ، فإن الكيكون المتكون كتاج رئيس يسمى حل R⁺ . وبالمثل مجموعات R⁺ لما الأنفيلية حل⁺ .

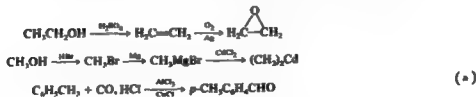
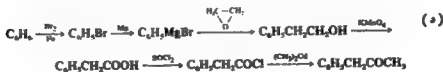
مسألة ١٥ - ١١ حشر المركبات التالية من البنزين أو الحلولين أو الكسولات المصغرة حل أربع ذرات من الكربون أو أقل :
(أ) ٢ - ميثيل بروبانال (أيسوبوتيرالدهيد) ، (ب) باروا - كلورو بنزالدهيد ، (ج) باروا - ثرو بنزوفينون ($p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_5$) (د) بنزيل ميثيل كيتون ، (هـ) باروا - ميثيل بنزالدهيد .



(لا يتأكسد RCHO أكثر من ذلك)



ولا يمكن أسيلة $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ بواسطة $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ، لأن مجموعة NO_2 تقلل من نشاط الحلقة .



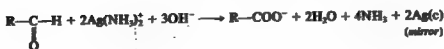
١٥ - ٢ تفاعلات الألاميدات والكيونات

الأكمدة



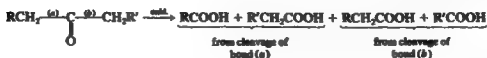
٢ - كلاف توران :

تجرب $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ مادة مؤكسدة نوعية للألاميدات RCHO



٣ - المواد للأوكسدة القوية :

تتقدم الكيثرات الأوكسدة المعتدلة ، ولكن روابط C-C التي تقع على كلا جانبي مجموعة الكربونيل تنكسر في وجود المواد الأوكسدة القوية في درجات الحرارة العالية



٤ - تفاعل المانولوم :

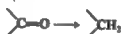
تتأكسد الكيثرات التي تتحرى على مجموعة شيل مثل



بروسية NaOI ($\text{NaOH} + \text{I}_2$) بسهولة إلى اليود وفورم CH_3I ، RCOO^-Na^+ (انظر سلة ١٣ - ٢٤) .

الاستزال :

١ - إلى الكيثرات بروسدة هيدريدات الفلزات أو الهيدروجين (حافز) . (انظر سلة ١٣ - ١١)



٢ - انظر سلة ١٥ - ٩٢ أيضاً .



٣ - البهزة غير المتناسبة . تفاعل كاتيز لورو :

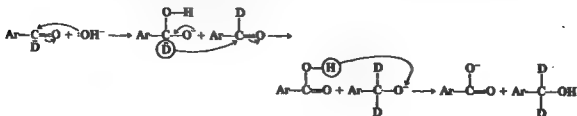
تدخل الألبهيدات التي توجد بها ذرة هيدروجين على ذرة الكربون - α ، في تفاعل أكسدة وإستزال ذاتي (تجربة غير متعاضة disproportionation) في وجود تلموى مركز ساعين .



سلة ١٥ - ٩٢ استخرج ميكانيكية لتفاعل كاتيز لورو من المعادلات الآتية :

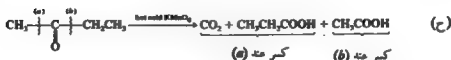
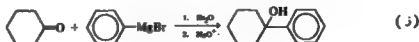


• لاحظي النتائج على ذرات ديوتيريوم من OD^- ، D_2O (المذيب) . ويجب أن يقوم الجزيء المتأكسد ArCDO بنقل ذرات الديوتيريوم الموجودة إلى الجزيء المختزل . ولابد وأن يكون هناك دور للأيون OD^- كذلك .



مسألة ١٥ - ١٢ اذكر تواج التفاعل لكل من (أ) بنزالدهيد + كلثف تون ؛ (ب) سيكلوهكسانون + HNO_3 + حرارة ؛ (ج) أسيتالدهيد + KMnO_4 مخففة ؛ (د) فيل أسيتالدهيد + LiAlH_4 ؛ (هـ) فيل فانييل كيتون + H_2/Ni ؛ (و) فيل فانييل كيتون + NaBH_4 ؛ (ز) سيكلوهكسانون + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ ثم H_3O^+ ؛ (ح) فيل أنيل كيتون + مؤكسد قوي (ط) فيل أنيل كيتون + $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

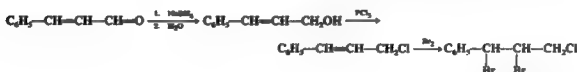
(أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \text{NH}_4^+ + \text{Ag}_2^+$ $\text{HOOC}(\text{HC}_2)_4\text{COOH}$ (ب) CH_3COOH (ج)
 (د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (هـ) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (و) $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}=\text{O}$ يتم اختزالها
 (ز) $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$ (ح) $\text{C}=\text{O}$ يتم ابعزال (ط) فقط .



(ط) لا يحدث تفاعل .

مسألة ١٥ - ١٤ كيف يمكن تحويل البنتانالدهيد $\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}=\text{CHCHO}$ إلى ١ - فيل - ٢،١ - ثنائي برومو - ٣ - كلورو بروميان $\text{C}_5\text{H}_9\text{CHBrCHBrCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

• يجب إضافة البروم إلى الرابطة الثنائية وتحويل CHO إلى CH_2Cl . وبما أن البروم يؤكسد مجموعة CHO إلى COOH فإنه يلزم تحويل CHO إلى CH_2Cl قبل إضافة البروم .

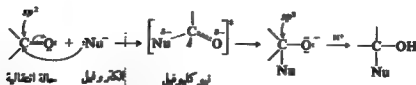


تفاعلات إضافة النيوكليوفيلات إلى : $\text{C}=\text{O}$

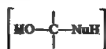
ذرة الكربون في مجموعة الكربونيل الكربونية



(مسألة ٢ - ٢٢) (ب) وهي تكون هيدرا ، رابطة مع النيوكليوفيل



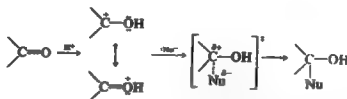
ومثال ذلك Nu^- : يمكن أن تكون R^- من RMgX أو H^- من LiAlH_4 . وهذه اسعلام NaBH_4 ، فإن مركب الإيماء



يفقد الماء محولاً إلى

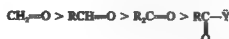


ويزيد الحفص من معدل الإضافة النيوكليوفيلية أولاً بإضافة بروتون إلى ذرة الأكسجين في مجموعة $\text{C}=\text{O}$ مما يجعل ذرة الكربون أكثر الكربونية.



ويقل نشاط مجموعة الكربونيل بزيادة حجم مجموعات R وكذلك بزيادة قدرة R على منح الإلكترونات. وتساعد مجموعات R الجاذبة للإلكترونات على زيادة نشاط مجموعة الكربونيل $\text{C}=\text{O}$.

مسألة ١٥ - ترتيب النشاط تجاه تفاعلات الإضافة النيوكليوفيلية هي

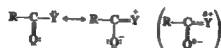


فرض هذا الترتيب على ضوء كل من العوامل الفراغية والإلكترونية.

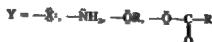
• يصحب التنوير من ذرة كربون sp^2 ثلاثية لتحويلها إلى ذرة كربون sp^3 رباعية الأوجه في الحالة الانتقالية، حدوث انضمام بين المجموعات الأربع المتصلة بهذه الذرة. ويزداد الانضمام ويقل معه ثبات الحالة الانتقالية في الاتجاه التالي



كذلك تؤدي إزاحة الإلكترونات بواسطة مجموعات R إلى زيادة كثافة الشحنة السالبة المتكونة على ذرة الأكسجين مما يقلل من ثبات الحالة الانتقالية ويقلل بذلك من النشاط.



إلى تقليل انتابلي الحالة الأسمية ورفع ΔH^\ddagger مع خفض نشاط $\text{C}=\text{O}$ نحو الهجوم النيوكليوفيل ولهذا فإن المشتقات الحفصية للمركب RCOY وفيه



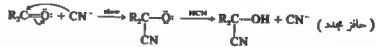
تكون أقل نشاطاً من RCHO أو R_2CO .

مسألة ١٥ - ١٦: في ترتيب النشاط $ArCH_2COR > R_2C=O > ArCOR > ArCO$ تجاه الإضافة النيوكليوفيلية .

• عندما ترتبط مجموعات Ar مثل : $-Y-$ (في مسألة ١٥ - ١٥) بمجموعة $C=O$ فإنها ترجع الإلكترونات بعيداً عنها وتشارك في ارتباط π للمعدن (الرنين) وتقلل بذلك من نشاط $C=O$. ويؤدى وجود مجموعتي Ar إلى تقليل النشاط بصورة أكبر مما تقله مجموعة واحدة . وفي المركب $ArCH_2COR$ يسود قطب التأثير الإتراسي الساحب للإلكترونات لمجموعة Ar ، وبذلك فإن $ArCH_2$ تزيد من نشاط مجموعة الكربونيل .

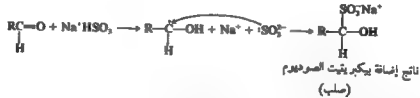
مسألة ١٥ - ١٧ : يزداد معدل إضافة HCN إلى $R_2C=O$ لتكوين السيانوهيدرين بإضافة آثار من سيانيد الصوديوم . فسر ذلك .

• الخطوة المحددة للفاعل هي إضافة CN^-



مسألة ١٥ - ١٨ : يتفاعل $NaHSO_3$ مع $RCHO$ في الكحول ليصل ناتج إضافة صلب . (أ) اكتب معادلة هذا التفاعل .
(ب) فسر لماذا لا يتفاعل سوى $RCHO$ ، وشيل كيتونات $(RCOCH_3)$ ، والكيتونات الحلقية فقط . (ج) إذا كان من الممكن استرجاع المركب الكربونيل بمعاملة ناتج الإضافة بمحلول أو بقاعدة ، اشرح كيف يمكن استخدام هذا التفاعل مع $NaHSO_3$ لفصل $RCHO$ عن المركبات غير الكربونية مثل الكربونيلية مثل RCH_2OH .

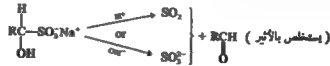
• (أ) يستطيع HSO_3^- أن يضيف بروتونا إلى $RCHO$



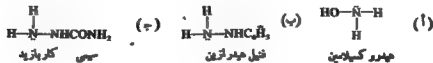
وتتكون رابطة $C-S$ لأن ذرة الكبريت موقع نيوكليوفيل أفضل من الأكسجين .

(ب) SO_3^{2-} أيون كبير الحجم ويتفاعل فقط إذا كانت $C=O$ غير معاقة فراغياً كما في حالة $RCOCH_3$ ، $RCHO$ ، والكيتونات الحلقية .

(ج) يرشح الناتج الصلب من المحلول الكحول المحتوي على RCH_2OH غير المتفاعل ، ثم يتم تحليله بعد ذلك بمحلول أو بقاعدة :



مسألة ١٥ - ١٩ : اكتب صيغة المشتق الصلب الذي يتكون عند تفاعل المعبد أو كيتون مع كل من مشتقات الأونيا التالية :



• بما أن هذه النيوكليريولات من نوع NuH_2 ، فإن تقابل إضافة يتبعه إزالة للماء .



وتستخدم نقط انصهار هذه المشتقات الفصلية في التعرف على المركبات الكربونية .

صالة ١٥-٢٠ اشرح لماذا يحتاج تكوين الأوكزيمات ومشتقات الأمونيا الأخرى إلى وسط حمضي نسبياً (pH ≈ ٢,٥) الحصول على أصل سهل التفاعل ، في حين أن الظروف القاعدية أو الأكثر حمضية من ذلك تقلل من هذا المعدل .

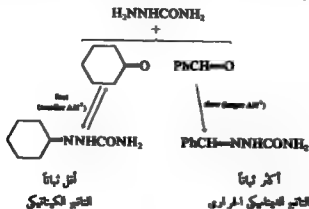
• تصبح مجموعة الكربونيل أكثر الكربونية وأصل نشأاً عندما تتحول بواسطة خفض إلى حمضاً الكربون .



وفي المحاليل الحمضية الأكثر قوة (pH > ٢,٥) يستقبل زوج الإلكترونات غير المرتبطة ذرة التروجين (الموقع النيوكليوفيل) بروتونا ليحيط الأنيون H_2NG^+ ، وهو صلب لا يستطيع التفاعل . ولا تحدث إضافة البروتون إلى C=O في الوسط القاعدي .

صالة ١٥-٢١ يترسب سيكلوهكسانون سبي كاربازون عند تقابل مول واحد من سبي كاربازيد مع خليط من واحد مول من كل من السيكلوهكسانون وبنيامين ، ولكن بعد عدة ساعات ، يتكون راسب من بنيامين سبي كاربازون . فسر ذلك .

• لا يقل نشاط مجموعة C=O في السيكلوهكسانون بواسطة مجموعة C_6H_5 القادرة للإلكترونات ، كما أنها لا تمنع من الإضافة القاعدية ، وهذا يكون سيكلوهكسانون سبي كاربازون هو الناتج المحكوم كينيتيكياً . ويؤدى الازدواج إلى جيل PhCH=NNHCONH_2 أكثر ثباتاً ، ولهذا فإن تكونه يكون محكوماً بالديناميكا الحرارية . وفي مثل هذه التفاعلات الاتمكسية تراجع حالة الاتزان نحو الناتج الأكثر ثباتاً (شكل ١٥-١) .



شكل ١٥-١

مسألة ١٥-٢٢ اذكر تركيب ناتج أو نواتج التفاعلات التالية :

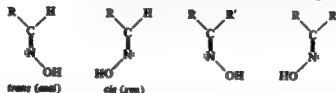


مسألة ٢٣-٢٥ تعلق الكيولات للشفة أو كزيما واحدا ، ولكن الأميدات والكيتونات غير الشفة قد تكون أيسومرين .
فسر ذلك .

• راجع ٣ في



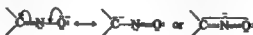
تمنع الدوران الحر ، ولذا تحدث الأيسومرية المتشعبة إذا كانت المجموعات المتصلة بشفة كربون الكربونيل مختلفة . وتستخدم كذلك المصطلحات الهندية « سين » و « آنتي » مكان سن وترانس على الترتيب .



مسألة ٢٦-٢٨ لماذا كانت الأوكزيمات أكثر حسية من الهيدروكسامين ؟

• يؤدي فقه بروتون H^+ من H_2NOH إلى تكوين القاعدة القوية H_2NO^- مع بقاء الشحنة مكانها حل شرة الأكسجين .

أما في القاعدة القوية الناتجة من الأوكزيم ، فيمكن أن يؤدي ارتباط « المت » إلى لامركزية الشحنة .



وعلى ذلك فإن الأيون أو القاعدة القوية



تصبح قاعدة أضعف ويكون حسيةا القويين وهو الأوكزيم ، أكثر حسية .

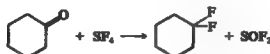
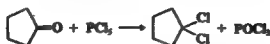
تكوين الأسيال :



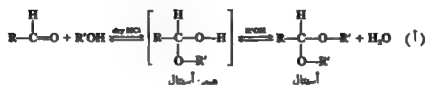
أسيال (ثنائي أثير تواف)

يعد تكوين $R'CHO$ مرة أخرى في وجود H_3O^+ ، وذلك لأن مركبات الأسيال تعمل في تفاعلات الكسر المعجلة بالمحسب بسهولة أكثر من الأثيرات . وبما أن مركبات الأسيال تكون ثابتة في الوسط المتصلب أو القاعدي ، فهي تستخدم لحماية مجموعات الألفيد $-CH=O$ وتكون الكيولات غير المتفاعلة مركبات كيميائية $R_2C(OR')_2$.

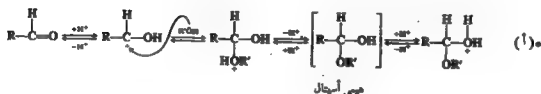
المحول إلى ثنائي هاليدات :



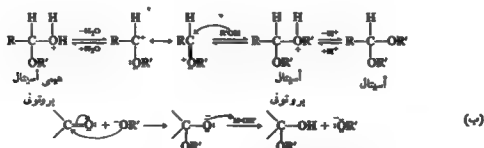
مسألة ٩٥ - ٩٥ اذكر ميكانيكية لما يلي :



(ب) تكوين الهيمى أسيتال في وجود الماء، قاطع OR' في ROH



ابتداء من الخطوة التي يستغل فيها الهيمى أسيتال البروتون ، فإن الميكانيكية تشبه ميكانيكية تكوين الأثيرات من الكحولات (مسألة ١٤ - ب) .

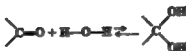


مسألة ٩٥ - ٩٥ تكون سطر الأليهدات في الوسط المائي هدرات لا يمكن فصلها (دايول توم) . وهناك استثناءان لهذه القاعدة هما هدرات الكلورال المائية و $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$ ، و بنيدرين ،



(أ) إذا أصليت طاقات الروابط 749 ، 464 ، 360 kJ mol^{-1} لكل من $\text{C}-\text{O}$ ، $\text{H}-\text{C}=\text{O}$ على الترتيب ، بين السبب في أن الاثران يقع في حالة انضغابية تجاه المركب الكربونيل . (ب) فسر الحالات الاستثنائية .

• بحساب ΔH لتفاعل



الحصل على

$$\Delta H = ((414 -) \text{ } + (٢٦٠ -) \text{ }) + ((٤١٤) \text{ } + ٧٤٩)$$

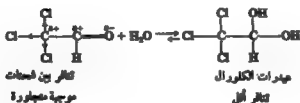
$$\begin{matrix} (\text{O}-\text{H}) & (\text{C}=\text{O}) & (\text{O}-\text{H}) & (\text{C}=\text{O}) \\ \text{تكوين} & & \text{انكسار} & \\ \text{مطلوب الحرارة} & & \text{مطلوب الحرارة} & \end{matrix}$$

أو $\Delta H = - ٢٩ \text{ kJmol}^{-1}$. تكوين المهدرات ماص للحرارة وغير مفضل ، ويفضل الجانب الكربونيل كذاك من طريق الأتروب ، لأن جزيئين من

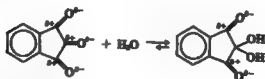


أكثر حفاظية من جزيء واحد دايول - توبام (أنظر مسألة ٢ - ٢٧ (أ)) .

(ب) المجموعات الجاذبة للإلكترونات القوية التي تقع على فترة كربون الـ ١ ، تقلل من ثبات مجموعة الكربونيل المجاورة وذلك بسبب الشحنات الموجبة المتجاورة . ولقد تكون المهدرات إلى التنب إلى قوى التناثر .

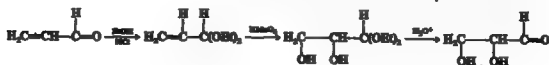


ولقد هيدرة مجموعة الكربونيل الوسطى في التينيدون إلى إزالة الأوزون المتناثرة



مسألة ١٥ - ٢٧ كيف تحضر ٢,٧ - ثنائي هيدروكسي بروبانال (HOCH₂CHOHCH=O) من ٢ - بروميثال (H₂C=CH-CH=O) .

• نقول برمنجنات البتاسيوم القوية التالية C≡C إلى جليكول -C(OH)-C(OH)- ، وهي تتركب كذلك مجموعة الألدية CH=O إلى COOH . ويتم حلالة CH=O على جهة أسهل ثم يند ترليدها .



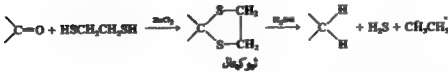
مسألة ١٥-٧٨ اكب صيغاً لمركبات الكيتال الحلقية أو مركبات الأثيرال المضرة من (١) بيوتانال + ٣,١ - بروبان دايل ،
(ب) سيكلوهكسانون + جليكول الأثيلين .



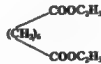
مسألة ١٥-٧٩ رباطات C-S-C في مركبات الثيو كيتال الحلقية (أو الثيو اثيرال) المضرة من $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ يمكن اعتبارها (تحلل هيدروجيني) في وجود التيكال إلى



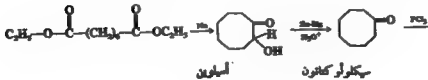
نستخدم هذه التفاعلات لتحويل  إلى 



مسألة ١٥-٧٠ وضع معطوات تخليق سيكلو أوكسانين من



يصول ثنائي الأستر - ٨,١ - إلى حلقة الأسيرون المكونة من ثمانية ذرات ، التي تتغير بعد ذلك إلى الأوكسانين



ATTACK BY YLIDES; WITTING REACTION

المهجوم بواسطة الأيليدات ، تفاعل ويتنج :

يمكن للذرة كربون الكريباتيون أن تكون رابطة $\text{C}=\text{C}$ (مسألة ٧-٢٦) مع ذرة فوسفور أو كبريت مجاورة . وتصبح لامركزية

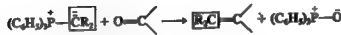
الشحنة ذات أهمية خاصة إذا وجدت شحنة موجبة على ذرة الفوسفور أو الكبريت التي تقدم أوروبال في المثال . ونسب الكرباتونات التي تصنف بهذه الفحوصات أمثلة ذلك .



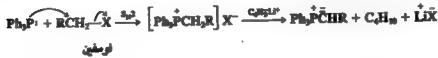
ويستخدم تفاعل فيتيج أيليدات الفوسفور لاستبدال ذرة أكسجين بمجموعة الكبريتونيل وتحويلها إلى



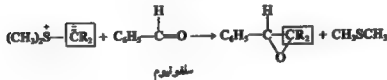
حيث يحل جزء الكبريتونيل في الأيليد محل ذرة الأكسجين



ويضطر الأيليد من R_2X على عطفين



وتتفاعل أيليدات الكبريت مع الأليعديات والكبريتات لتكوين أيوكسيدات (أو كبريتات) :



وتتكون أيليدات الكبريت من ملح السلفونيم ،





مع قاعدة قوية مثل أمال أو كوسلفونيم مثيليد الصوديوم

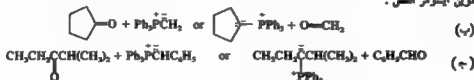


مسألة ١٥ - ٢١ ما هي الألكينات التي تتكون من تفاعل الأرواح التالية من الأيليدات والمركبات الكربونية ؟

- (أ) ٢ - بوتانول و $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ، (ب) أسيتون و $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ ،
(ج) بنزال هيدرو و $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3=\text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ ، (د) سيكلوهكسانون و $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ، (هـ) (اصرف انظر من
الكيمياء الفراغية) .

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ (v) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (l)
 (a) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ (r)

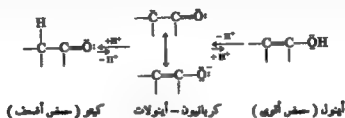
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ (r) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (t)
 (s) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{O}$ (a)



$$\begin{array}{c}
 \text{H}^+ \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}^+\text{CHO} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \\
 \text{optically active}
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O exchange}]{\text{OH}^-, \text{D}_2\text{O}} \\
 \xrightarrow[\text{racemization}]{\text{OH}^-} \\
 \xrightarrow[\text{racemization}]{\text{OH}^-, \text{Br}_2}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{D} \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCHO} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \\
 \text{racemic} \\
 \\
 \text{H} \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCHO} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \\
 \text{racemic} \\
 \\
 \text{Br} \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCHO} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \\
 \text{racemic}
 \end{array}
 \quad \text{rate} = k[\text{RCHO}][\text{Base}]$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{O}^- + \text{:B} \xrightarrow{\text{slow}} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}-\text{O}^- \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} \right] \text{ or } \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{O}^- \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right] + \text{H:B} \\
 | \quad | \\
 \text{H} \quad \text{H} \\
 \text{Acid.} \quad \text{Base.} \qquad \qquad \qquad \text{Base.} \qquad \qquad \qquad \text{Acid.}
 \end{array}$$

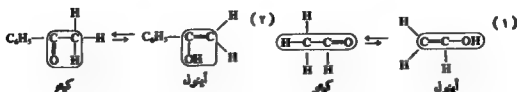
ويعمل كيميائياً الأيون على زيادة حساسية ذرات الهيدروجين - لذا في المركب الكربونيل عن حساسية ذرات الهيدروجين الألكانات . وقد يعود H^{+} إلى ذرة الكربون ليعطي مركب الكربونيل الأكثر ثباتاً (التركيب الكهربي) أو إلى ذرة الأكسجين ليعطي الأنيول الأقل ثباتاً .

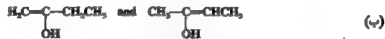
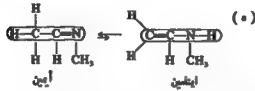
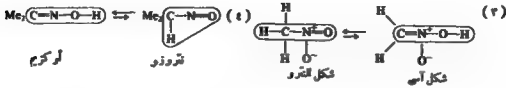


وتسمى الأمهات التركيبية التي توجد في حالة اقتران سريع ، بالمتوترات ، ويعرف تقابل الاقتران بالمتوترية ، والمثال السابق هو متوترية الكم - أبول .

مسألة ١٥-٢٢ (أ) اكتب معادلات التوترومية التي يكون فيها كل من المركبات التالية هو التوترومير الأكثر ثباتاً .
 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NCH}_3$ (٥) , $\text{Me}_2\text{C}=\text{NOH}$ (٤) , CH_2NO_2 (٦) , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ (٢) , CH_3CHO (١) .
 (ب) أي زوج من الأمولات يوجد في حالة التوازن مع مطيل أنيل يكون ؟ أي منهما يكون أكثر ثباتاً ؟

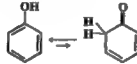
٥. (أ) توضع المجموعات اللازمة للثومرية ، $X=Y-Z-H$ (من الممكن أن توجد كذلك رابطة ثلاثية بين X و Y) ، داخل مستطيل في كل حالة .





الأخير أكثر ثباتاً لأن الرابطة الثلاثية فيه تكون أكثر استبدالاً .

مسألة ١٥ - ٢٤ الفينول $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ عبارة عن إينول أكثر ثباتاً من إيسومر الكيتو وهو سيكلو هكسا - ١,٢ - داين - ١ - أون .



سيكلو هكسا - ١,٢ - داين - ١ - أون (كيتو) فينول (إينول)

فسر هذا الاستثناء .

• الفينول به حلقة بنزين أروماتية ثابتة .

مسألة ١٥ - ٢٥ يحلّي تفاعل مول واحد من كل من البروم ، و $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$ في محلول نظري نصف مول من $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$ ونصف مول من $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_3$ غير التفاعل ، فسر ذلك .

• ينتج عن الاستبدال بذرّة واحدة من البروم المركب $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ، وتزده ذرة البروم السالبة للإلكترونات من سلبية ذرة هيدروجين - ١ الباقية التي تتفاعل بصورة أسرع وتستبدل قبل ذرات الهيدروجين الأخرى الموجودة في الكيتون غير المتفاعل .

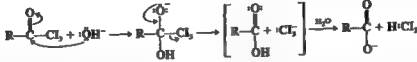


مسألة ١٥ - ٣٦ اقترح تكوين CHI_3 من تفاعل $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ مع I_2 ، $(\text{NaOH})\text{NaOH}$

• الخطوة الأولى في تفاعل المألوفوروم ،

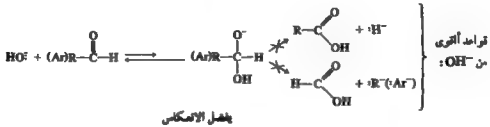


ثم تضيف مجموعة OH^- إلى مجموعة الكربونيل ، وتزال مجموعة Cl^- ، وذلك لأن هذا الأيون يتم كتيهه من طريق سحب الإلكترونات بواسطة ذرات البروتونات ، وأخيراً يتم استبدال H^+ .



مسألة ١٥ - ٢٧ لماذا لا يحدث كسر الرابطة $\text{C}-\text{C}$ في مسألة ١٥ - ٢٦ في حالة الألكينات البسيطة والكيتونات ؟

• الأيونات التي يجب استبدالها هي R^- أو Ar^- أو H^- ، وجسمها أكثر قابلية من مجموعة OH^- ، وذلك لأن القاعد الأضعف هي التي تم إذاتها ، ولا يكون هناك تفاعل .



ويضاف الاستبدال النيوكليوفيل من مجموعة الكربونيل في تفاعلات مشتقات الأسفاس الكربوكسيلية RCOOY (الفصل السابع عشر) .

مسألة ١٥ - ٢٨ لماذا يحصل (+) - $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ إلى خلوط رئيسي عند معاملة بقاعدة ؟ (ب) لماذا لا يحصل

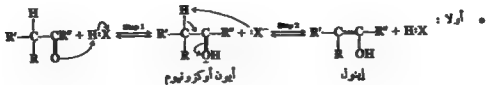


إلى خلوط رئيسي عند معاملة بقاعدة ؟

• (أ) يحدث الحصول الرئيسي عندما تزيل القاعدة ذرة هيدروجين - المماثلة مكونة أنيون ، وبذلك تصبح ذرة الكربون - المماثلة في هذا الأنيون لا كيرالية . وتؤدي عودة البروتون H^+ إلى تكوين شكل كيرتق رئيسي .

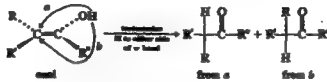
(ب) لا توجد بهذا الكيرتق ذرة هيدروجين - المماثلة ، وبذلك لا يستطيع تكوين أنيون .

مسألة ١٥ - ٢٩ تمبركل من الحصول الرئيسي ، وتبادل الديوتيريوم ، ودرجة مركبات الكربونيل تفاعلات معجلة بالخص .
(أ) اقترح ميكانيكية مقبولة تكون فيها المواد الوسيطة حل حبة أينولات . (ب) حل ضوء الميكانيكية المقترحة ، حل تكون تمبروات المعدل في هذه التفاعلات متشابهة ؟



تحويل ولسي

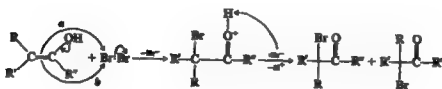
(١)



تبادل للهيدروجين



أكسدة



(ب) بما أن تكون الإينول هو المبدأ للعمل ، فإن هذه التفاعلات الثلاثة يكون لها نفس تميز المبدأ

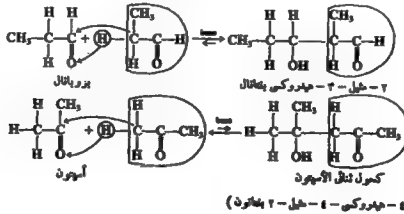
تكاليف الأول :

يتميز الكربونيلون - الما التال



ليركليونيل يستطيع أن يضيف إلى مجموعة الكربونيل في المركب الأصل ، وينظر إليها كمجموعة أساسية في تكاليف الأول وتؤدي إلى تكوين مركبات بيتا - هيدروكسي كربونيل .

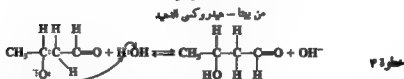
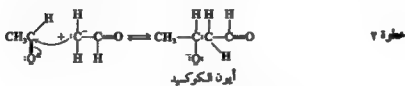
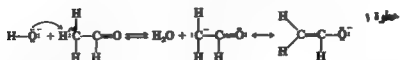
التفاعلات الجارية



(٤ - هيدروكسي - ٤ - خيل - ٢ - بنتون)

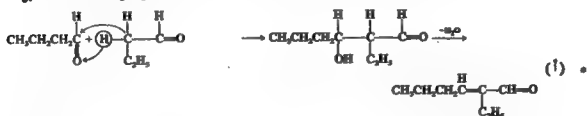
وتكاثف الأول تتعامل المتكاثف ، وبالقوة الكهترونات يكون الاكزان في غير صالح ناتج التكثف . وكى يتم تكاثف الكهترونات يجب إزالة الناتج بصورة مستمرة بعيداً عن الحافظ القاعى . ويتم نزع الماء بسهولة من مركبات بيتا - هيدروكسى كربونيل لتصل مركبات ألفا - بيتا - كربونيل غير المشبعة . وعندما توجد مجموعة Ac حل ذرة الكريون - بيتا لا يفصل سوى ناتج نزع الماء .

مسألة ١٥ - ١٥ : اقترح ميكانيكية لتكاثف الأول للأستالدهيد لتصل للمرجل بالفاضة OH^- .



مسألة ١٥ - ١٦ : أكّتب الصيغ التركيبية لمركبات بيتا - هيدروكسى كربونيل ، ونواتج نزع الماء منها ، والتي تتكون من تكاثف الأول لتصل من (أ) بيوتانال ، (ب) فنيلى أستالدهيد (ج) ثنائي إيثيل كيتون (د) سيكلو هكسانون ، (هـ) بنزالدهيد .

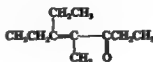
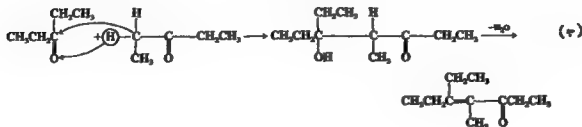
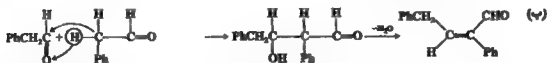
مسئله مصدر الكربونيل

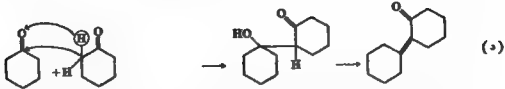


عطي من الأمثلة الحتمية

مسئله

مصدر الكربونيل

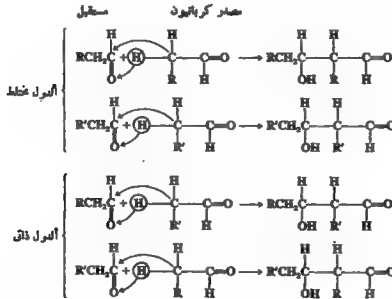




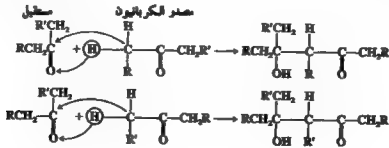
(هـ) لا يحدث تكاثف الأول لأن البنزالدهيد C_6H_5CHO لا توجد به ذرة هيدروجين - α وتحتاج تشكيلات الأول إلى حلول هيدروكسيد الصوديوم الخفيف في درجة حرارة الغرفة ، وعند استخدام $NaOH$ المركز عند درجات حرارة أعلى ، يدخل C_6H_5CHO في تفاعل كانيزارو (مسألة ١٥ - ١٢) .

مسألة ١٥ - ٨٧ بعض التفاعلات ليست غامضة تذكر من الناحية التطبيقية لأنها تسهل عياداً من مركبات بها - هيدروكسي كربونيل . وضع ذلك في حالة (أ) عياد من العيادين يتولى كل منهما حل ذرة هيدروجين - α ، (ب) كيتون غير متعلق به ذرة هيدروجين حل كل من ذرتي كربون - α .

• (أ) هناك أربعة نواتج ممكنة . فقد يتفاعل كل العياد مع نفسه ليشكل ناليجين ، وإذا تفاعل أحد هذه الألديدات حل هيئة كرباتيون والآخر حل هيئة مستطيل ، وبالعكس ، لتكوين ناليجين آخرين .

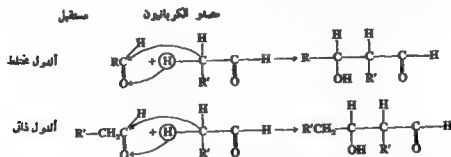


(ب) هناك ناليجين ممكنان ، ولا يوجد إلا مستطيل واحد ، ولكن يمكن أن يتكون نوعان عظيمان من الكرباتيون ، واحد من كل ذرة كربون - α .



مثال ١٥-٤٣: تميز تكافؤات ألحول ذات قائمة إذا كان (أ) أحد الألدحين لا يحترق على ذرة هيدروجين - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ، (ب) كبريت متعلق بظلال مع RCHO . فسر ذلك مع ذكر أمثلة .

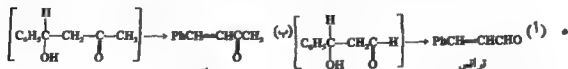
• (أ) الألدح الذي لا يحترق على ذرة هيدروجين - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ، H_2CO ، مثل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ، H_2CO ، يسلك مسلك المستحيل الكربانيون فقط ، ويجدنا أن يكون هناك إلا ناتجين محتملين فقط .



والفصل على حصة مختلفة نسبياً من ناتج الألحول الغلط ، يجب إضافة الألدح الغضوي على ذرة الهيدروجين - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ يهبط إلى كمية كبيرة من الألدح الذي لا يحترق على هيدروجين - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

(ب) تميز الكبريتات مستقيمت ودية الكربانيون ، ولكنها تميز مصلداً له . وعندما يكون الكبريت متعلقاً والألدح به ذرة هيدروجين - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ يمكن أن يكون هناك ناتجان : (١) الألحول الذي من RCHO ، (٢) الألحول الغلط . وإذا كان الألدح لا يحترق على ذرة هيدروجين - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ، لا يتكون إلا الألحول الغلط فقط . وكما في جزء (أ) يمكن أن يعلل النتائج السليم للإضافة ، حصة جيدة من نواتج الألحول الغلط .

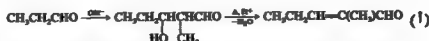
مثال ١٥-٤٤: أذكر ناتج تفاعل البنزالدهيد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ في محلول قلوية خفيف مع (أ) CH_3CHO ، (ب) CH_3COCH_3 .



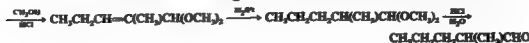
مثال ١٥-٤٥: بين كيف يمكن تحضير المركبات التالية من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. لا تتركز تخليق أي مركب يستلزم الأمر استخدام في التخليقات الأخرى :



• يحترق كل ناتج على ست ذرات من الكربون ، وهو ضعف عدد ذرات الكربون في $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ، ويدل ذلك على أن تكافؤ الألحول هو الخطوة الأولى .



(ب) يمكن حماية مجموعة CHO بتكوين الإيصال ، وذلك لمنع اختزالها أثناء اختزال الرابطة الثنائية $\text{C}=\text{C}$ في (A) .



(هناك حواجز نوعية ، تسبح بإعترال $C=C$ نقل) .

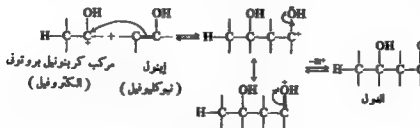
(ج) مختزل CHO اختياريًا بواسطة $NaBH_4$:



(و) يعبر كاتلن تولن $Ag(NH_3)_2^+$ مؤكسد نوي لأكسدة $CHO \leftarrow COOH$

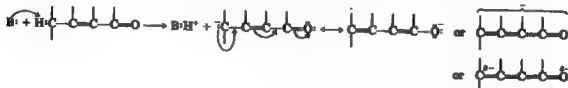


مسألة ١٥-١٩: تتعلل الألديدات والكيتولات أيضاً في تكاتل أللول المعجل بالمحفز . اقترح ميكانيكية لهذا التفاعل يكون فيها الإينول وسيطاً (مسألة ١٥-٢٩) .

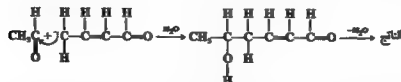


مسألة ١٥-١٧: يدخل الكروتوناليد $(CH_3CH=CHCHO)$ في تكاتل أللول مع الأستاليد ليلحق سورباليد $(CH_3CH=CH-CH=CH-CH=O)$. نسر نشاط وحسية ذرة الهيدروجين - جلمما .

• يحصر الكروتوناليد حل رابطة ثنائية $C=O$ مزدوجة مع $C=O$. وعد إزالة ذرة الهيدروجين - جلمما بواسطة قاعدة ، تصبح الشحنة السالبة الموجودة على ذرة الكربون لا مركزية وتمتد إلى الأكسجين .

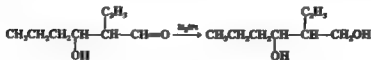


ويضرب الكرباتيون النيوكليوفيل إلى مجموعة الكربونيل في الأستاليد

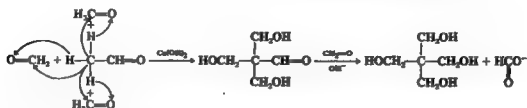


مسألة ١٥-١٨: استعمل تكاتلات أللول لتطبيق المركبات الثنائية التالية من مركبات زيدة الأثن وسوالرة :

(أ) للادة الحافظة طعام ، حفص السوربيك $CH_3CH=CH-CH=CH-COOH$ ، (ب) ٢-إثيل - ١-هكسانول ، (ج) ٢-إثيل - ٣,١-هكسان دايول ، وهو ملوّد لشرارات ، (د) بنتا أريثر بترول $C(CH_2OH)_5$.



(د) يدخل مول واحد من CH_3CHO في تكاثف ألدول مع ٣ مول من الفورمالدهيد . ويدخل مول رابع من الفورمالدهيد بعد ذلك في تفاعل مع الناتج ليشكل تفاعل كاتيز أرو خطف .



مسألة ١٥ - ١٩ أي من الألكانات التالية يمكن تخليقها من ناتج تكاثف ألدول ذات لأحد الألفيدات (أنظر مسألة ١٥ - ١٥) (أ) لو من كبريت مثالي ؟



• الصيغة العامة للألدهول الناتج من $\text{RR}'\text{CHCHO}$ هي :



ويشير السهم إلى الرابطة التي تكونت ، وتقع ذرات كربون - α وكذلك ذرات كربون مجموعات الكبريتيل داخل المستطيل ، والألكان هو

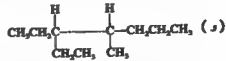


$$\begin{array}{c}
 \text{OH} \quad \downarrow \quad \text{K} \quad \text{R}' \\
 \text{RCH} - \text{C} - \text{CCH} \text{R} \longrightarrow \text{RCH} - \text{CH} - \text{CCH}_2\text{CHR} \\
 \text{K} \quad \text{RCH} \quad \text{RO} \quad \quad \quad \text{K} \quad \text{RCH} \quad \text{R} \\
 \quad \quad \quad \text{R}' \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{R}'
 \end{array}$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \quad (\gamma)$$
$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO} \rightarrow \text{ketone}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \leftarrow \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \quad (*)$$
$$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3 \longrightarrow \text{3-oxo-2-methylbutan-2-ol}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (a)$$

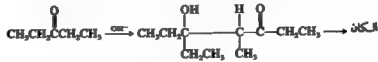
تعم. استخدام $RR'CHCHO$ حيث $CH_2=R'=R$

$$(CH_3)_2CHCHO \xrightarrow{OH^-} \begin{array}{c} CH_3 & H & CH_3 \\ | & | & | \\ CH_3-C & -C & -C-CHO \\ | & | & | \\ H & OH & CH_3 \end{array} \rightarrow \text{KJ}$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\downarrow-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \quad (\Delta)$$

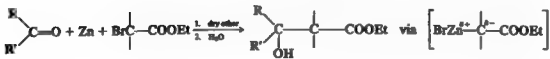
لا . الرابطة المتكونة ليست جزءاً من نتائج ذرات الكربون الأربع التي تنهى مجسومة مثل ، ولا يعبرى التصانح من نفس الميكل الكربوني وإحداها مطروح والآخر ليس كذلك .



نعم . يعبرى كل نصف حل نفس الميكل الكربوني (خس ذات في صف واحد) ، ولهذا يجب استعمال كيتون متماثل يعبرى حل خسة ذوات من الكربون في صف واحد . ($\text{R}=\text{H}$ ، $\text{R}'=\text{CH}_3$) .



تفاعل ريفورماتسكي : REFORMATSKY REACTION :



بيتا - هيدروكسي إستر

المجموعة R' ، R قد تكون أيضاً H أو Ar .

مسألة ١٥ - ٥٠ لماذا لا يستخدم المنسديم أو الكاديوم محل الزنك في تفاعل ريفورماتسكي ؟

• ترتيب الخاصية الكهربية الموجبة هو $\text{Mg} > \text{Zn} > \text{Cd}$ وترتيب غشافية التآين هو

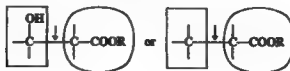


في الرابطة $\text{R}-\text{C}^{\delta+}$ ، وترتيب الخاصية التوكليونية للمجموعة R هو $\text{MgR} > \text{ZnR} > \text{CdR}$. وينسب كل ذلك يتفاعل مع $\text{BrZnCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ مع مجموعة الكربونيل في الأستر $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. ويصليح $\text{BrZnCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ أن يتفاعل مع $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ فقط ، وذلك لأن الكيرونات والألعيحات أكثر نشاطاً من الأسترات تجاه الإضافة التوكليونية . ولا يتفاعل مع الكيرونات والألعيحات (مسألة ١٥ - ٦) .

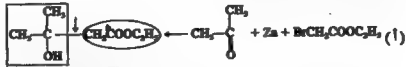
مسألة ١٥ - ٥١ استخدم تفاعل ريفورماتسكي لتصغير



• الرابطة المتكونة هي





ويتم التركيب الموصوع داخل المصطلح من المركب الكربونيل (المصطلح) ، بينما يتم التركيب للوجود داخل الشكل التالي من ١٨- برومو استر (مصدر الكربون) .



مسألة ١٥- ٧ أذكر تركيب الكربونيدات الثابت للكاف المماثل للأندول والموضح في جدول ١٥- ١ ، ثم أذكر الناتج وغير السبب في ذات الكربونيد .

جدول ١٥- ١

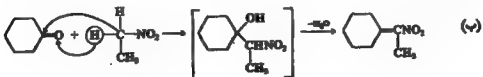
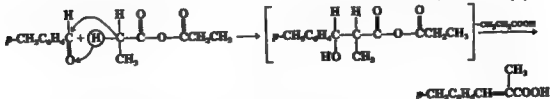
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
مستقبل	PhCHO	PhCHO	Me ₂ CO	Me ₂ CO	Me ₂ CO	Ph ₂ CO
قاعدة	OH ⁻	OH ⁻	OH ⁻	NH ₂ ⁻	OH ⁻	NH ₂ ⁻
مصدر الكربونيد		CH ₂ O=N	CHCl ₃	CH ₂ O=CH		Ph ₂ CH ₂

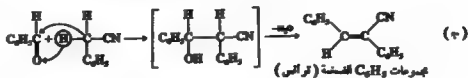
الفرق جدول ١٥- ٧

مسألة ١٥- ٧ أذكر تركيب الناتج المكون في التفاعلات التالية :



١. هذا لكاف مركب


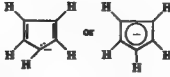




(٥) كطافل كل مجموعة من مجموعات CH_3 في المركب $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (الأسيتون) مع جزيء واحد من البرزيندين

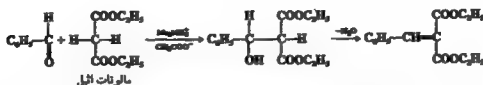


جدول ١٥ - ٧

السبب في التآكل	التآكل	المركبات المتآكلة	
$p-p \pi$ رابطة	$\text{PhCH}=\text{CHNO}_2$	$\text{CH}_2=\text{N}^+\text{O}_2^- \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{N}^+\text{O}_2^-$	(١)
$p-p \pi$ رابطة	$\text{PhCH}=\text{CHCN}$	$\text{CH}_2=\text{C}\equiv\text{N} \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{C}\equiv\text{N}^+$	(ب)
$p-d \pi$ رابطة	$\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{CCl}_3$	$\text{C}(\text{Cl})_3 \text{ or } \left[\text{C}(\text{Cl})_3 \right]^-$	(٣)
sp متجهين	$\text{Me}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}^+$	(د)
الأروماتية			(٥)
$p-p \pi$ رابطة	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2$	$\text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2 \leftrightarrow \text{Ph}_2\text{C}^+=\text{CPh}_2 \leftrightarrow \text{Ph}_2\text{C}=\text{CPh}_2^+$	(٥)

• الناتج هو الراديكال الأكثر ثباتاً

مسألة ١٥-١٤ : تكاثف الأحميدات والكيتونات في تفاعل توليفاجل Knoevenagel reaction مع المركبات التي تحتوي على مجموعة مثيلين CH_2 نشطة تقع بين مجموعتي كربويل . والمواضع المشتركة هي كل من القاعدية النشطة (RCOO^-) والحمضية النشطة (R_2NH_3^+). يشرح التفاعل بين البنزالدهيد وثلاثي أكسيد مالونات $\text{H}_2\text{C}(\text{COOEt})_2$.

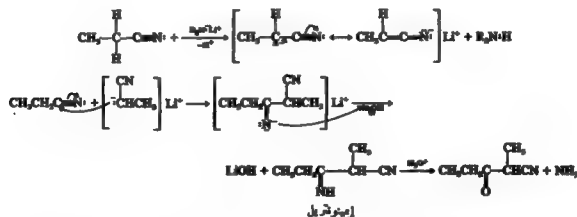


مسألة ١٥-١٤ : كيف تخضع حمض ثنائي - سياليك $\text{C}_9\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCOOH}$ بواسطة (أ) تكاثف بركن (مسألة ١٥-١٤) . (ب) تفاعل ريدورمانسكي (مسألة ١٥-١٤) .



يحدث تفاعل نزع للماء من بينا - هيدروكسي استر عند استخلاصه وذلك لأن مجموعة $\text{C}=\text{C}$ تزدوج مع مجموعة Ph .

مسألة ١٥-١٤ : تفاعل ذرة الكربون في مجموعة السيانيد $\text{C} \equiv \text{N}$ موقعا إلكترونيا يمكن مهاجمته بواسطة كربانيون . وضع كيف يمكن لتثريوت مثل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{N}$ أن تعمل في تكاثف مشابه لتكاثف الألدول (تفاعل ثورب Thorpe Reaction) مع القواعد القوية فريشيا .

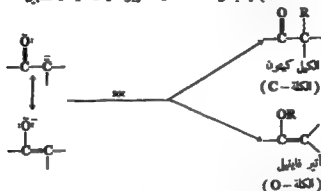


نك: الأيونات الأيونية :

قد تلك الأيونات الأيونية مسكاً شايها النيوكليوفيلات نيا وفيه تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}2$ مع RX . وبما أن أيون الأيونات ،



أيون مزدوج التماثل (مسألة ٧-٢٦) فإنه يمكن الكلفة مع ذرة الكربون أو مع ذرة الأكسجين



وعد وجود أكثر من ذرة من ذرات هيدروجين - α ، تحل الكلفة الكربون (الكلفة - C) خليطاً من النتائج .

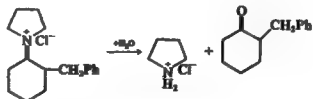
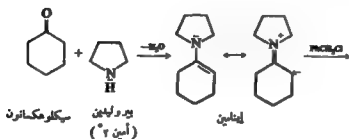
وعد استخدام مشغلات الأيلينين



(مسألة ١٥-٣٣) (أ) (٥) للكربونات ، فإنه يمكن الكلفة هذه الكربونات الكلفة أحادية مع ذرة الكربون - α بواسطة هاليدات البنزيل النشطة وكذلك هاليدات الأليل التي تحل حصة جيدة . وتفسر مشاهدات التروجين لأثيرات الأينول



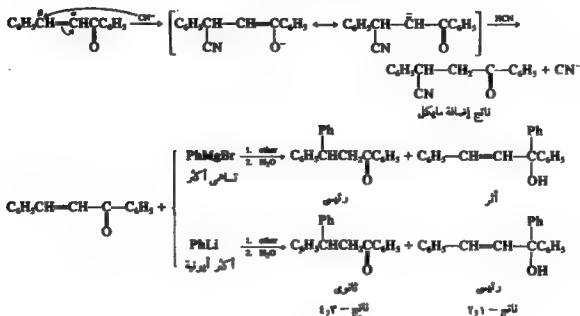
من الكربون ، وبصورة أفضل ، من الأمين R_2NH (أنظر ص ٣٩٤) .



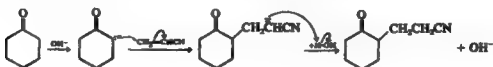
الإضافة النيوكليوية إلى مركبات الكربونيل للزوجة :

إضافة مايكل - ٤٣٣ - MICHAEL 3,4 - ADDITION

تضيف مركبات الكربونيل غير المشبعة - α ، β ، النيوكليوفيلات مع ذرة الكربون - β ، تاركة شحنة سالبة مع ذرة الكربون - α ، وهذا الوسيط أيون أيتولات ثابت . ويكون هناك تنافس بين إضافات مايكل - ٤٣٣ للأكسدة ، وبين الإضافة إلى مجموعة الكربونيل (إضافة - ٢١١) .



مسألة ١٥ - ٥٧ السائل أتيه في استبدال ذرة هيدروجين - الما في مركب كبريتيل بالمجموعة $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ باستخدام أكريلاي نيل $(\text{CH}_2=\text{CHCN})$ وقاعدة . اشرح ذلك مع السكلو - هكساتون .



مسائل تطبيقية

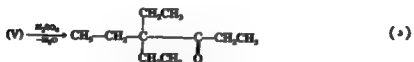
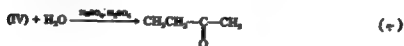
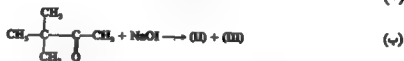
مسألة ١٥-٥٨ (أ) ما هي الكواشف التي تميز مجموعة الكربونيل في الألديدات والكيتونات ؟
(ب) كيف يمكن التمييز بين الألديدات والكيتونات ؟

• (أ) يميز مجموعة الكربونيل ماثل (١) تفاعل مفتقات مع مشتقات الأوميا مثل H_2NOH ، (٢) تكون مركبات إضافة مع بيكرينيت الصوديوم $NaHSO_3$ ، (٣) لما انصاع ص قوى في الأشعة تحت الحمراء عند $1710 - 1740$ سم⁻¹ (تردد اهتداد $C=O$) ، (٤) لما انصاع ν_{C-H} ضعيف في الأشعة فوق البنفسجية عند 289 سم⁻¹ (ب) رابطة $C-H$ في الألدع $RCHO$ لما انصاع قوي في الأشعة تحت الحمراء عند 2720 سم⁻¹ ، وللمركب الهيدروجين في مجموعة CHO قوة في طيف قرنين النووي للمنتس في المجال للمنتس جداً عند $5 - 9$. وتعل الألديدات اعتبار تولد موجب .

مسألة ١٥-٥٩ ما هي أوجه القيد والاختلاف بين روابط $C=O$ ، $C=C$ ، $C \equiv C$ ؟

يختلف كلاهما في تفاعلات الإضافة . وما يشهدان في أن ذرة الكربون في مجموعة $C=O$ أكثر الكربونية من ذرة الكربون في مجموعة $C=C$ ، وذلك لأن الأكسجين أكثر سالبية من الكربون . ونتيجة لذلك تفاعل ذرة كربون مجموعة الكربونيل مع النيوكليوفيلات . أما رابطة $C=C$ فهي رابطة ثيوكلونية وتضيف الإلكترونات أساساً .

مسألة ١٥-٦٠ اشرح على المواد من (I) إلى (VI)

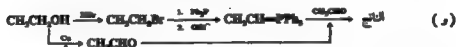
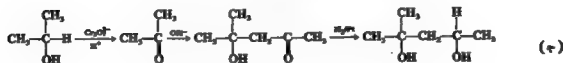
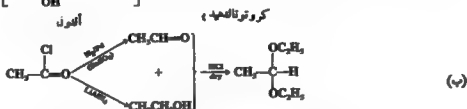
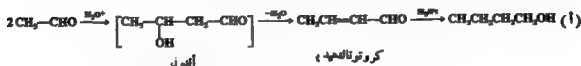


مسألة ١٥-٦١ كيف تميز ، باستخدام اعتبار سرعة يمكن إجراء في أنوية اعتبار بين (أ) بنزال وثنائي أميل كيتون ، (ب) ثنائي أميل كيتون وميل ٥-بروبيل كيتون ، (ج) بنزال و ٢,٢-ثنائي ميثيل بروبنال ، (د) ٢-بنزال و ٢-بنتانول .

• (أ) يسل البنزال ، وهو الألدع ، اعتبار تولد موجب (حرارة تفاعل) . (ب) يسل للثنائي كيتون فقط مركب البروفورم CHI_3 (رأسب أستر) عند تفاعله بروكسيد $NaOH$ و اعتبار البروفورم . (ج) يتفاعل البنزال ، ثنائي ميثيل بروبنال لا تفاعل .

ذرة مبرورة جين - اما ، ولذا فهو لا يعمل في تكتلات أول . وعلى التباين مع التواجد حول ملون (د) الكبريت ٢ - يتناولون فقط من التي يسلي أكرم صلب مع H_2NOH . وبالإضافة إلى ذلك ، يتأكد ٢ - يتناولون بواسطة CrO_3 (يتغير اللون من غير قتال الأحمر إلى الأخضر) . وعلى كل حال المعيار يود فوروم موجب .

ساعات ١٥-١٧ وضع خطوات الصقلات التالية : (أ) استبدال الحديد إلى الكحول البترول العادي ، (ب) كلوريد ليجيل لـ
 الأثيل $(CH_3CH(OC_2H_5)_2)$ ، (ج) ٢-بروبانول إلى ٢-ثيل -٤،٥- بنزين هالوك ، (د) أنيلين إلى ١-يونان
 ٢-لول ، (هـ) كلوريد الأنيل إلى الأكرولين (بروبينال) ، (و) إيثانول إلى ٢-يونان .

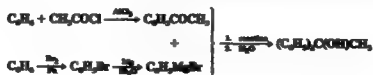


ملاحظة ١٥-٦٣ استخدم البنزين ولدى مركب الهذلي أو غير عضوي لتخليق (أ) ١٥ - ثنائي فيل إيثانول ، (ب) ١٥،٤ - ثنائي فيل - ٣ - هكسانول .

• (أ) الكحول ^{٩٠} المطلوب يحضر بتفاعل جرينارد مع كيون بنز كيون عملتين :



وبما أنه سهل تحضير $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ من $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ من البنزين ، فإن الزوج المعطى حل $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ هو الذي يستخدم . ويحصل البنزين لتخضير كل من التين الوصيلين .



(ب) ذرة الكربون ٤ في المركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOPhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ تجاور مجموعة C=O ويجب ذلك حدوث تفاعل بينا كحول المركب



الذي يحضر من $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COPh}$ كما يلي :

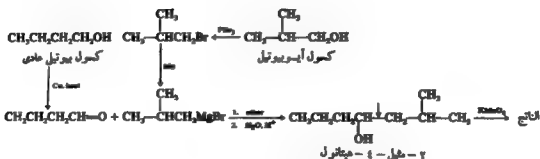


مسألة ١٥ - ١٤ استخدام كمولات البيوتيل وألى مواد غير عضوية لتخليق ٢ - ميثيل - ٤ - هيكسانون

• اربطة المشار إليها بالسهم



تتكون من جزئين يحصر كل منهما حل أربع ذرات من الكربون عن طريق تفاعل جريارد.



مسألة ١٥ - ١٤ يتحلل مركب (A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ إلى مركب (B) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ الذي يعطى أوكزيم ولا يستجيب لاختبار تون (سالب) . ماهو تركيب (A) ؟

• مركب كربونيل لأنه يكون أوكزيم ، وحل هذا يكون (A) ثنائي هاليد تولم ،



وبما أن (B) لا يتأثر كلثف تون فهو ليس دهيداً ، بل يتسم أن يكون كيتوناً . والكيتون الوحيد الذي يحصر حل أربع ذرات من الكربون هو $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ، وبذلك يكون (A) هو $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

مسألة ١٥ - ١٤ مركب (A) صيغته $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ يعطى فيل هيدرازون ولا يستجيب لاختبار تون واليودفورم ، ولكنه يتحول إلى البنزاتن . ماهو هذا المركب ؟

• يدل تكوين الفيل هيدرازون على وجود مركب كربونيل . وبما أن اختبار تون السالب يستبعد وجود الدهيد ، فلن المركب (A) يجب أن يكون كيتون . كذلك يدل اختبار اليودفورم السالب على غياب المجموعة CH_3CO كما يؤكد تكون ناتج الاختزال وهو البنزاتن أن سلسلة الكربون عبارة عن سلسلة مستقيمة . والمركب هو $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

مسألة ٩٥ - ٩٧ مركب صلبه $(C_9H_8O_2)$ يتنزل إلى البنزين ، وهو يكون ثنائي الأوكزيم مع H_2NOH . كما يعطى اختبارى تولى ويودوفوروم موجبن . استنتج تركيباً لهذا المركب .

• يدل الاختزال إلى البنزين على وجود خمس ذرات من الكربون في سلسلة متصلة . كذلك يدل تكوين ثنائي الأوكزيم على وجود مجموعى كربونيل ، ويشير اختبار اليودوفوروم الموجب إلى وجود المجموعة

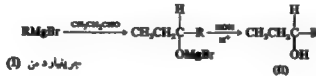


في حين أن اختبار تولى للموجب يؤكد وجود المجموعة $-CHO$. والمركب هو

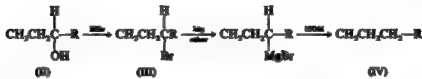


مسألة ٩٥ - ٩٨ يعطى كاشف جرينيارد الحضر من RBr (I) مع الألفيد CH_3CH_2CHO كحول *٢ (II) يتحول إلى (III) الذى يعطى كاشف جرينيارد يعطى مائياً إلى الألكان (IV) . ويتكون (IV) كذلك بازواج (I) . ماهى المركبات (I) ، (II) ، (III) ، (IV) ؟

• بما أن CH_3CH_2CHO يتفاعل مع كاشف جرينيارد للمركب (I) يعطى (II) بعد الفصل المائى ، فإن (II) يجب أن يكون الكحول أليف كرينول

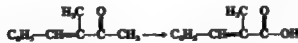


ونحول (II) إلى (IV) هو



ويجب أن يكون (IV) متشعباً لأنه يتكون بازواج (I) ، وعلى ذلك تكون R هي $-CH_2CH_2CH_3$ والمركب (I) هو $CH_3CH_2CH_2Br$ (IV) هو ٥ - هكسان ، (II) هو $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$ (III) هو $CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$.

مسألة ٩٥ - ٩٩ بين كيف تجري التخليق التالى :

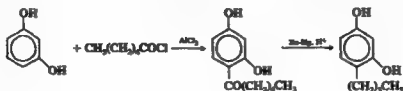


• لا يمكن استعمال المواد للوكدة المطة لأنها تتركز الرابطة $C=C$. وبما أن المركب الاصل خيل كيون ، فإن كمامه مع $NaOH$ يزيل مجموعة CH_3 ويحول المجموعة



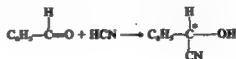
ال مجموعة COO^- - التي تخفض به ذلك .

مسألة ١٥ - ٧٠ ترجم الوصف التالي إلى معادلة كيميائية : تحلل أسيتات فريل - كرايس الريزوسينول (٣,١ - ثنائي هيدروكسي بنزين) بواسطة $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCl}$ مركباً يحل منه اختزاله بطريقة كلاينمن المادة المظهرة الحالة كحلول ريزوسينول .

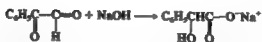


مسألة ١٥ - ٧١: تطلب معالجة البنز الحيد بحسن الهيدروسياتيك HCN خليطاً من أيسومرين لا يمكن فصلهما ولو بالتقطير التجزيق النقي جداً. نمر ذلك.

بموجب تكون بنو العبد مائة وعشرين في تكون ذرة كربون كبر الية ، ويسمى غليظاً واسمها لا يمكن فصله بالقطار الكهربى



مسألة ٩٥ - ٧٧ في النشاط التالي :



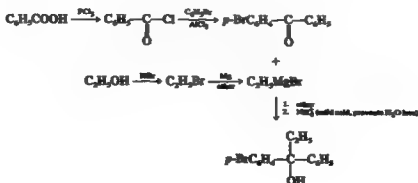
هـ طهر الصدوق يوم غسل المتاعك

هذا تقابل كائنات في داخل غطط ، تحل في مجموعة الكيون وتلك مجموعة الأنبياء .

سؤال ١٥- ٧٣ كيف تحضر ١ - فليل - ١ - (بارا - بروموفليل) - ١ - بروماتول من حمض الهيدريك و برومو بنزين

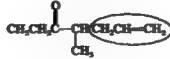
والایضاً تولد ؟

المركب كحول ٣° ، ويحضر بسهولة من كيتون وكاليف جرينارد كما هو موضح

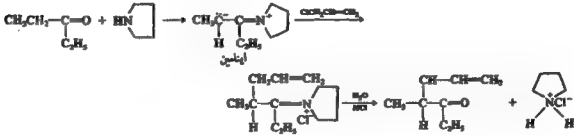


مسألة ١٥ - ٧٤ كيف تحضر ٤ - هيل - ١ - ميثين - ٥ - ألون من $(CH_3CH_2)_2C=O$ واية مركبات لازمة أخرى .

• هذا المركب



به مجموعة أليل مستبدلة حل ذرة الكربون - ١ كما في ثنائي أليل كيتون . وأفضل طريقة لإجراء هذا الاستبدال من طريق تفاعل الأينلين .

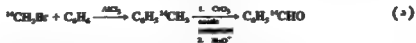
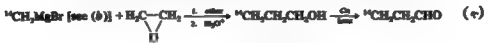


مسألة ١٥ - ٧٥ المركبات المرققة في مواقع غطلة بالنظائر مثل ^{14}C (المشعة) ، D (ديوتيريوم) ، ^{18}O ، تستخدم في دراسة ميكانيكية التفاعلات . اقترح تخطيطاً مكاماً لكل من المركبات المرققة المذكورة فيما يند مستخدماً $^{14}CH_3OH$ مصدراً للكربون ^{14}C ، D_2O ، ^{18}O مصدراً للأكسجين ^{18}O . ويمكن إعادة استخدام المركب المرقم في التعليلات الأخرى . استخدم كذلك أي مركبات أخرى غير مرققة . (أ) $CH_3^{14}CH_2OH$ ، (ب) $^{14}CH_3CH_2OH$ ، (ج) $^{14}CH_3CH_2CHO$ ، (د) $C_6H_5^{14}CHO$ ، (هـ) $^{14}CD_3CH_2OH$ ، (و) $^{14}CH_3CHDOH$ ، (ز) $CH_3CH^{18}O$.

• (أ) يند الكحول ١ " وفيه ذرة كربون الكريبتول مرققة على حدوث تفاعل جريغارد مع $H_2^{14}C=O$.



(ب) هذه المرة برقم كللف جريغارد بدلاً من H_2CO .

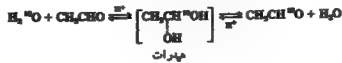


(و) أفضل طريقة لإدخال ذرة D على ذرة كربون الكريبتول هي استخدام مجموعة $-CHO$ — مادة مثولة مرققة بالديوتيريوم .



ويسهل استبدال ذرة الديوتيريوم D في OD في إعادة من الماء H_2O .

(ز) أضيف CH_3CHO إلى H_2^{18}O في وجود HCl .



ويمكن المهدرات نصف المرة غير الثانية أن تطفئ جزء من الماء H_2O لتصل $\text{CH}_3\text{CH}^{18}\text{O}$.

مسألة ١٥ - ٧٦ حواج كلوريد الأيسوبروبيل ثلاثي فيل فوسفين (Ph_3P) ، ثم بمادة NaOEt ، وعند إضافة CH_3CHO إلى ناتج التفاعل تكون مركب C_9H_{16} . وعند معالجة هذا المركب بمركب ثلاثي بورن ، ثم بإكسيد الكروميك CrO_3 تكون كيتون . اذكر النسبة التركيبية للمركب C_9H_{16} ، ثم اذكر اسم الكيتون .

• التفاعلات المتسلسلة هي :

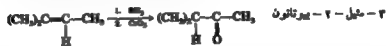
تكوين الأنيون



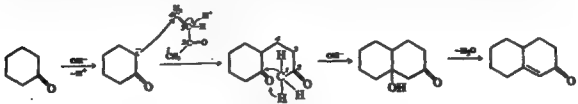
تفاعل فليج



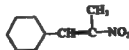
أكسدة المهدروبودونية للمادة أركوليكون



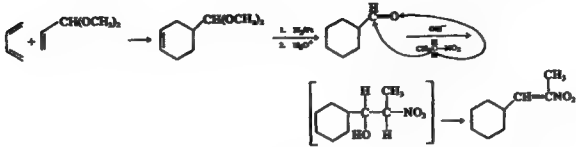
مسألة ١٥ - ٧٧ يحسن تفاعل السيلفيل لروبنسون "Robinson annulation reaction" لتخليق حلقات متعددة ، إضافة ماكل متبرعة بمركبات الدول داخل - جزئي . وضع ذلك مستخدماً البكالومكانون ومثيل فاينيل كيتون $\text{CH}_3=\text{CHCOCH}_3$.



مسألة ١٥ - ٧٨ كيف تحضر



من مركبات لاحقة بسيطة



المجموعة $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ مجموعة ساحبة للإلكترونات ، وهي تنشط للأكسدة .

مسألة ١٥- ٧٩ تاج أكسيد ٢- بروبانول إلى الأسيون يوليف الأئمة تحت الحرارة

• لاحظ انعطاف حزمة امتداد المجموعة $\text{O}-\text{H}$ عند 3900 cm^{-1} ، وظهور حزمة امتداد المجموعة $\text{C}=\text{O}$ عند حوال 1720 cm^{-1} .

مسألة ١٥- ٨٠ استنتج تركيب مركب صيغته $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ وله البيانات الطيفية التالية : (أ) لامتصاص الكثرول عند $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$ ، $\epsilon_{\text{max}} = 17100$ ، $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ ، $\epsilon_{\text{max}} = 27$. (ب) حزم امتداد في الأشعة تحت الحمراء من بين حزم أخرى عند 2900 ، 1670 ، 1610 (زائفة الشدة) ، 1602 cm^{-1} . (ج) إشارة مطردة في طيف الرنين النووي المغناطيسي عند $\delta = 2.1$ (ثلاث ذرات هيدروجين) ، وثلاث إشارات ثلاثية كل منها تكامل للذرة هيدروجين عند $\delta = 5.0$ - 6.0 .

• تبين الصيغة $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ درجتي من درجات عدم التشبع ، قد تمثل الكائين أو تركيب من حلقتين ومن رابطة ثنائية $\text{C}=\text{C}$ ومجموعة $\text{C}=\text{O}$.

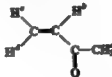
(أ) $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$ تنشأ من انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ ، وهي أكثر شدة من $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$ عند $\epsilon_{\text{max}} = 27$ التي تنشأ من انتقال $n \rightarrow \pi^*$. وكلا القمتين تمت إزاحتهما نحو أطوال موجية أقل من للمعاد (190 ، 280 nm على الترتيب) مما يبين وجود مركب كربونيل - $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ ، وغير مشبع ، ومركزي عدم التشبع هما $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$.

(ب) نقدم المخطط وروابطها هي 2900 cm^{-1} ، 1602 cm^{-1} ، 1670 cm^{-1} ، 1610 cm^{-1} ، $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ (محتملة الإزواج مع $\text{C}=\text{C}$) ، 1602 cm^{-1} ، $\text{C}=\text{C}$. جميعها عبارة عن ذبذبات امتداد . ويدل غياب حزمة عند 1720 cm^{-1} على عدم وجود ذرة هيدروجين مجموعة الألكيد . والمركب كيرن على الأغلب .^١

(ج) الإشارة المقردة عند $\delta = 2.1$ تنشأ من



وهناك ثلاث إشارات ثلاثية هيدروجين فاهلية غير متكافئة ($\delta = 5.0$ - 6.0) وهي تزدهج ساً . والمركب هو



موضحاً عليه ذرات الهيدروجين غير المتكافئة .

• تبين الخزعة القلبية في طبف الأجنة تحت المراقبة عند ١٧٠٠ سم^٣ وجود مجموعة $C = 0$ ، وبذلك تقسم وجود درجة من درجات عدم التفرغ . ومن غياب إشارة عند ٩٠-١٠٠ ، عدم وجود بروتون نحاس مجموعة الألفا


$$\text{R}-\underset{\text{R}' (\text{R}'')}{\text{C}}-\text{O}^+ \longrightarrow \text{R}-\text{C}=\text{O}^+ + \cdot \text{R}' \quad (\text{or } \text{R}'-\text{C}=\text{O}^+ + \cdot \text{R})$$

اليوم أسبوع

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH(CH}_3)_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$
A **B** **C**

سألة ١٥ - ٨٧ يفضل البروتانات مع ١ - يورين في وجود الضوء فوق البنفسجي ليحل المركب $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. بين خطوات الليكباتية للمركب لهذا التفاعل .



13 June

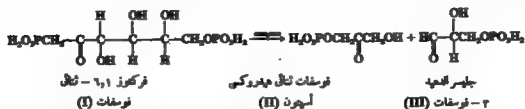


۷۳۹



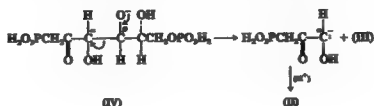
الخطوة ١ م. خطوة الإقناء ، وخطوات ٢ ، ٣ هي خطوات تولد السلطة .

مسألة ١٥ - ٨٢ في التحول الكيمياء الحيوية لسكر الجالكتوز (مسألة ٢٥ - ٢) إلى الأليطول (تخمس الكحول) تكون إحدى الخطوات المهمة كما يلي :



أحد مميزات هذا التفاعل على هيئة تكاثف ألدول عكسي (retroaldol condensation)

المركب (I) عبارة عن بيتا - هيدروكسي كيتون . ويؤدي نقله بروتون من ذرة الكربون بيتا إلى تكوين الألكوكسيد (IV) الذي يدخل في تفاعل ألدول عكسي لتكسير الرابطة $\text{C}^{\alpha}-\text{C}^{\beta}$



الفصل السادس عشر

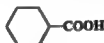
الأحماض الكربوكسيلية

١٦ - ١ مقدمة

الأحماض الكربوكسيلية ($R\text{COOH}$ أو ArCOOH) يحوى حل مجموعة الكربوكسيل



وتتخذ الأسماء التالية مثل الفورميك (من النمل) والبيوتريك (من الزبد) حل المصادر الطبيعية للحض . ويتم تمييز مواقع المجموعات المستبدلة بحروف إغريقية $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$ الخ . وتطلق أسماء بعض هذه الأحماض من حوض الأستيك ، ومثال ذلك $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ و $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ، وحما حوض ثلاث ميثيل أستيك ، وحوض ثنائي أستيك حل الترتيب . وفى بعض الأحيان تعرف باسم الأحماض الكربوكسيلية مثل



ويسمى حوض سيكلوهكسان كربوكسيلك .

وفى نظام IUPAC يرمز للأحماض الكربوكسيلية بالقطع « oic » و « oic » الذى يأتى باسم الألكان مع إضافة كلمة حوض مثل $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ وهو حوض بروبانويك ، $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ، وهو حوض بنزويك . وترقم ذوات الكربون بحيث تعطى ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل الرقم ١ . وتسمى الأحماض ثنائية الكربوكسيل حل مجموعتي COOH ، وحى تسمى بإضافة القطع « دى » وكلمة حوض إلى أطول سلسلة تحوى حل مجموعتي الكربوكسيل .

مسألة ١٦ - ١ أذكر الإسم اللطيف وإسم IUPAC للأحماض الكربوكسيلية التالية . لاحظ الأسماء التالية .
 (أ) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ (حوض كابروييك) ، (ب) $(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ (حوض إيثاليك) ،
 (جـ) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (حوض جليما - ميثيل فاليريك) ، (د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (حوض بيتا - فنيل بروميرويك) ، (هـ) $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{COOH}$ (حوض لاما - هيدروكسى إيسوبيوتريك) ، (و) $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (حوض سكبيك) (ليس له إسم شائع) .

• لإيجاد إسم IUPAC أوجد أطول سلسلة من ذرات الكربون بما فيها ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل كما هو موضح فيما يلى بعد بضد أتي . والحصول حل الإسم للقطع أوجد المجموعات التى ترتبط بأذرة الكربون اللاتم أذكر أسمائها .



(١)

حمض ٥ - بوتيل أسيتيك ، حمض هكسانويك (ست ذرات من الكربون في أطول سلسلة) .



حمض ثلاث ميثيل أسيتيك ، حمض ٧,٧ - ثنائي ميثيل بروماتيك (ثلاث ذرات من الكربون في أطول سلسلة) .



حمض إيسوبنتانويك ، حمض ٤ - ميثيل بنتانويك .



حمض بنتيل أسيتيك ، حمض ٣ - ميثيل بروماتيك .



حمض ثلاث ميثيل هيدروكسي أسيتيك ، حمض ٢ - هيدروكسي - ٢ - ميثيل بروماتيك .



حمض ١,٥ - بوتان دايميك .

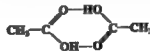
مسألة ١٦ - ٢ كيف تسمى الأحماض الكربوكسيلية الأروماتية الآتية .



• (أ) حمض بنوا - ثرو بنويك ، (ب) حمض ٣ - ثنائي بروموبنويك ، (ج) حمض ميتا - فورميل بنويك (COOH) لها أولوية حل مجموعة CHO ، ولذا يرف هذا المركب كحمض وليس كالأميد ، (د) حمض أورثو - ميثيل بنويك ، والإسم الأكثر شهرة حمض أورثو - تولويك (من الطولوين) .

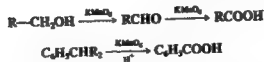
مسألة ١٦ - ٣ افسر الخواص الطبيعية للأحماض الكربوكسيلية التالية . (أ) الأحماض الكربوكسيلية التي تحتوي على خمس ذرات من الكربون أو أقل ، م التي تلوب فقط في الماء ، (ب) حمض أسيتيك في حالته البخرية له كتلة جزيئية نسبية ١٢٠ .

• (أ) يذوب الحمض RCOOH لأن ذرة الهيدروجين في مجموعة الكربوكسيل تستطيع أن تكون رابطة هيدروجينية مع الماء . والجزء R غير قطبي وكثيره لسماء ، ويحدد هذا الأثر كلما كبرت R (توق خمس ذرات من الكربون) . (ب) يكون حمض أسيتيك في حالته المتوازنية رابطة هيدروجينية بين - جزيئية بين كل جزيئين .

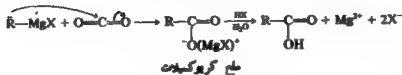


١٦ - ٢ تفاعل الأحياء الكربوكسيلية

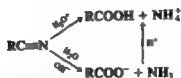
١ - أكسدة الكحولات والألدهيدات والأزيتات :



٢ - كلف بيرينارد وفالي أكسيد الكربون :



٣ - التصلب الناتج لتربلات :

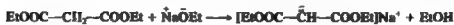


مسألة ١٦-٤ كيف تخضع الأحياء التالية من حالات الألكيل أو من ثنائي الحاليدات التي تخضع على عدد أقل من ذرات الكربون (أ) $C_6H_5CH_2CH_2COOH$ ، (ب) $(CH_3)_2CCOOH$ ، (ج) $HOCH_2CH_2CH_2COOH$ ، (د) $HOOCCH_2CH_2COOH$ (خض سكينك) .

• استبدال $COOH$ بمجموعة X لإيجاد هاليد الألكيل اللازم . والطريقتان المستعملتان في تحويل RX إلى الحمض $RCOOH$:

(أ) 'يمكن استخدام أي من الطريقتين مبطلين بالمركب $C_6H_5CH_2Br$ ($1^\circ RX$) .(ب) بالنسبة إلى $C-Br$ و $(CH_3)_2C-Br$ وهو 2° ، لا يمكن استخدام CN^- لأن تفاعل الإزاحة سيحدث بدلاً من تفاعل الاستبدال .(ج) $HOCH_2CH_2CH_2Br$ يخضع على ذرة هيدروجين حمضية ($O-H$) ، ولهذا لا يمكن استخدام تفاعل بيرينارد .(د) $BrCH_2CH_2Br$ يدخل في تفاعل نزع الهالوجين مع المنقسم ليعطي الكين .٤ - تطبيق استر المالتونيك للأحماض $RR'CHCOOH$ ، $R_2CHCOOH$ ، RCH_2COOH

خطوة ١ : يتكون كرباتيون

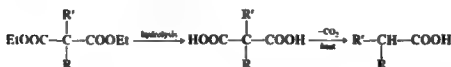


استر المالتونيك

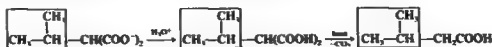
(ثنائي إيل مالونات)



كرباتيون ثابت

$$[\text{EtOOC}-\text{CH}^--\text{COOEt}]\text{Na}^+ + \text{R:X} \longrightarrow \text{EtOOC}-\overset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOEt} + \text{Na}^+\text{X}^-$$
$$\text{EtOOC}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOEt} \xrightarrow{\text{NaOH}} [\text{EtOOC}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{COOEt}]\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{R}'} \text{EtOOC}-\overset{\text{R}'}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{COOEt} + \text{X}^-$$
$$\text{EtOOC}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOEt} \xrightarrow[\text{2. H}_3\text{O}^+]{\text{1. OH}^-} \text{HOOC}-\underset{\text{R}}{\text{CH}}-\text{COOH} \xrightarrow[\text{heat}]{-\text{CO}_2} \text{RC}_2\text{H}_2\text{COOH}$$

$$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHCOOH}$$

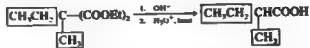
$$\text{CH}_2\text{CH}_3$$
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{Na}^+\text{OC}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + [\text{C}^-\text{H}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2] \xrightarrow{+\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5}$$

$$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{-1-Prohe}]{\text{1. NaOMe}} \boxed{\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}} - \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[\text{-heat}]{\text{aq. CH}_3\text{OH}} \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$$


(ج) الحصول على

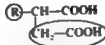


ثم الألكلة الثانية على خطوتين مع $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ، CH_3I ، ويتم إدخال المجموعة الأكبر أولاً لتقليل من الإحالة الفراغية في خطوة الألكلة الثانية.



(د) لا يمكن تحضير أحماض ثلاث الكيل أسيتيك من أسيت المالتونيك. والنتيجة المتكون من أسيت المالتونيك يجب أن تكون به ذرة هيدروجين - ألفا واحدة على الأقل، وهي تحمل محل مجموعة الكربوكسيل المفقودة.

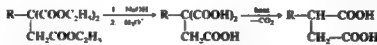
مسألة ١٩ - كيف تحضير حمض الكيل سكتيك.



أحماض الكيل سكتيك عبارة عن أحماض أسيتيك ثنائية الاستبدال كما هو موضح أعلاه. ادخل مجموعة الألكيل بواسطة RX ثم بواسطة $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ لتصل



وعند التحلل المائي لهذا الأستر ثم تحميضه، يتكون حمض ثلاث الكربوكسيل الذي يفقد CO_2 عند تسخينه من إحدى مجموعات الكربوكسيل القولية، سطحياً حمض الكيل سكتيك.

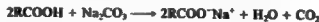


١٦ - ٢ تفاعلات الأحماض الكربوكسيلية

ذرة هيدروجين COOH حضية

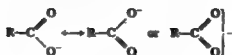


وتكون الأحماض RCOOH مع القواعد أملاح الكربوكسيلات، وعندما تكون R مجموعة كبيرة تسمى هذه الأملاح صابوناً



مسألة ١٩ - ٧ استخدم مفهوم لا مركزية الشحنة بواسطة ارتباط π المتعدد (قرنين؛ مسألة ٢ - ١٧، ٢٥ - ٢٠) لتفسير كسب فإن RCOOH ($pK_a \approx 5$) أكثر حضية من ROH ($pK_a \approx 15$).

من الأفضل دائماً أن نفسر القوة النسبية للأحماض على ضوء كليات التفسير لقواعد الترتيب. ولتقادة الأصعب (الأكثر ثباتاً) يكون حضية من الأخرى. ونظراً لأن الكتلة الإلكترونية في RCOO^- تنتشر على ذرات الأكسجين

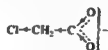


فإن RCOO^- يعتبر أكثر ثباتاً وأضعف قاعدة من RO^- التي تلي شحنة مركزية على ذرة أكسجين واحدة .

مسألة ١٩ - أ استخدم التأثير الإزاسي (ص ٤٩) لتفسير أوجه الاختلاف في حمضية ما يلي :



• (أ) الكلور عنصر سالب الكهربية مثل كل الهالوجينات ، ولهذا فهو يفرض تأثيراً إزاسياً سلباً للألكترونات يساعد على انتشار الكثافة الإلكترونية بعيداً عن ذرات الأكسجين في COO^- . وبناء على ذلك فإن الأنيون

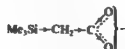


يصبح قاعدة أضعف من CH_3CO_2^- ، ويكون ClCH_2COOH هو الحمض الأقوى .

(ب) الفلور أكثر سالبية من الكلور ، وهو يسحب الكثافة الإلكترونية من ذرات أكسجين مجموعة COO^- بصورة أكبر تأثيراً ، ولهذا تكون $\text{FCH}_2\text{CO}_2^-$ قاعدة أضعف من $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$.

(ج) يقل التأثير الإزاسي كلما زاد عدد ذرات الكربون التي تفصل بين ذرة الكلور وبين ذرات الأكسجين ، وتكون $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ قاعدة أضعف من $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$.

(د) السيليكون عنصر موجب أكثر من الكربون ، ولهذا يكون له تأثير إزاسي مائع للإلكترونات

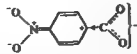


ما يساعد على زيادة الكثافة الإلكترونية على ذرات الأكسجين ، ولهذا يكون $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CO}_2^-$ قاعدة أقوى من $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{CO}_2^-$ ، ويكون $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{COOH}$ أكثر حمضية .

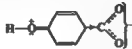
(هـ) ذرات من الكلور أكثر سلباً للإلكترونات من ذرة واحدة ، $\text{Cl}_3\text{CHCOO}^-$ هي القاعدة الأضعف ، Cl_3CHCOOH هو الحمض الأقوى .

مسألة ١٩ - ثابت التأيين لكل من حمض البنزويك وحمض بارا - ثرو بنزويك وحمض بارا - هيدروكسي بنزويك هو :
 1.0×10^{-4} ، 5.0×10^{-5} ، 1.0×10^{-4} على الترتيب . فسر ذلك .

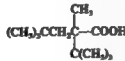
• العوامل التي تسبب انتشار الشحنة تزيد من الحمضية ، وينتج عن ذلك مجموعة النترو NO_2 شحنة موجبة على ذرة الكربون في موضع بارا التي ترتبط به مجموعة COO^- ، وهذا يتسبب في انتشار الشحنة السالبة الموجودة على مجموعة COO^- .



مجموعة الهيدروكسي OH مجموعة طاردة للألكتروليتات ، بواسطة الرتين ، وهي تساعد بذلك على تركيز الشحنة السالبة على ذرة الكربون بالوا التي ترتبط بها مجموعة COO^- . ويؤدي هذا إلى زيادة قاعدة الأنيون ، ويقتل من حسية الحفص للقرين .



مسألة ١٦ - ١٥ اشرح لماذا كانت الأحماض عالية القطر مثل

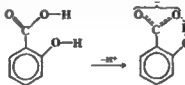


أقل حسية من الأحماض غير المتفرعة .

• يتم عزل مجموعة ص ١٩٢ في الحفص المتفرع عن جزيئات الذهب ، وبهذا لا يمكن كيميائياً بالتطوب بصورة جيدة كما في حالة أنيون الأسيتات .

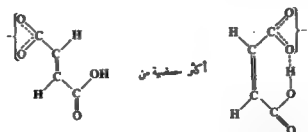
مسألة ١٦ - ١١ بالرغم من أن حفص يلو - هيدروكسي بنزويك أقل حسية من حفص البنزويك ، فإن حفص الساليسليك (أورثو- هيدروكسي بنزويك) ($K_a = 10 \times 10^{-5}$) أكثر حسية من حفص البنزويك بحوالي خمس عشر مرة . نسر ذلك .

• ترجع الزيادة في الحسية جزئياً إلى وجود رابطة هيدروجينية مؤثرة في القاعدة القرينة مما يقلل من قاعدتها .



مسألة ١٦ - ١٢ تيم ٢٤ لحفص الفلورماريك (قرالسي - يورين دايريك) أكبر منها في حالة حفص الماليك وهو أيسومر اللي . نسر ذلك بواسطة الرابطة الهيدروجينية .

• كل من الحفصين ثنائي الكربوكسيليك به ذراتا هيدروجين قابلتان للتأين . والخطوة الحامضة هي الخطوة الثانية للتأين .



أنيون للماليات الأحماض
(رابطة هيدروجينية)

أنيون للفلورمارات الأحماض
(لا توجد رابطة هيدروجينية)

وبما أن ذرة الهيدروجين الثانية القابلة للتأين في المالات تشارك في تكوين الرابطة الهيدروجينية ، فإن تدرجاً أكبر من الطاقة يلزم لإزالة هذه الذرة لأنه يلزم كسر الرابطة الهيدروجينية . وحل هذا الأساس يكون أنيون المالات الأحادي هو الحمض الأضعف .

وبصفة عامة ، يكون الرابطة الهيدروجينية التي تتضمن ذرة الهيدروجين الحفزية أثر في إضعاف الحمض ، كما يكون الرابطة الهيدروجينية في القاعدة القوية أثر في تقوية الحمض .

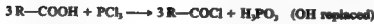
مجموعة الهيدروكسيل OH في COOH يمكن استبدالها

استبدال مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة أخرى G يحل محل حمض الكربوكسيليك



١- تكوين كلوريد أسيل (RCOCl) $\text{OH} \rightarrow \text{Cl}$

(انظر مسألة ١٦ - ٢٢)



كلوريد ثيونيل

ويعتبر التفاعل مع SOCl_2 أكثر يسراً نظراً لأن ناتج التفاعل الغازين SO_2 ، HCl ، يسهل فصلهما عن RCOCl .

٢- تكوين الأستر $\text{OH} \rightarrow \text{OR}'(\text{RCOOR}')$ (مسألة ٢ - ١٣) .



٣- تكوين الأميد $\text{OH} \rightarrow \text{NH}_2(\text{RCONH}_2)$



حمض

ملح أمونيوم

مسألة ١٦ - ١٣ استخدم الأيثانول في تحضير أسيتات الأثيل $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ، وهي مذيب تجاري هام .

• أسيتات الأثيل هي أستر حمض الأسيتيك مع الأيثانول ، ويؤكده الكحول الأثيل إلى CH_3COOH ،



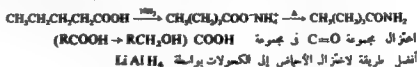
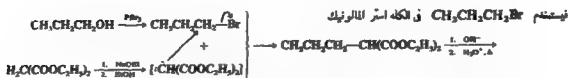
ثم يسخن الأيثانول وحمض أسيتيك معاً تحت مكثف راد في وجود حمض الكبريتيك المركز .



وعند إضافة البنزين وأكثر من الحمض ، يدفع التفاعل العكسي إلى الكمال بتخليق الماء على هيئة أيزوتروب (مسألة ١٣ - ١٨)

مسألة ١٦ - ١٤ استخدم $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ، $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ نقط كواد ضرورية لتخليق فاليراميد $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$.

• بما أن حمض فاليريك هو حمض ٥-بروبيل أنجيك



مسألة ١٦ - ١٥ كيف تخضر ٥- هكسيل كلوريد من استر حمض ٥- بروبيل مالونيك ؟

• يحل استر ٥- بروبيل مالونيك في وجود القاعدة ويفقد مجموعة الكاربوكسيل متحولاً إلى حمض هكسانويك



ويختصر هذا الحمض و ٥- هكسيل كلوريد حل نفس العدد من ذرات الكربون



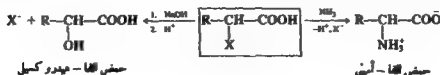
طبعة هيدروجين - ألفا . تتفاعل هيل - فولارد زيلنسكي (HVZ) REACTION

يمكن استبدال ذرة أو أكثر من ذرات الهيدروجين - ألفا ، بذرة كلور أو بروتوم بمعاملة الحمض بالكحول أو بالبروم مع استخدام الفوسفور كعامل حافز .

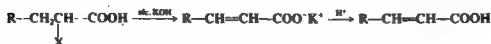


وتتفاعل أحماض ألفا - الهالوجينية مثل هاليدات الألكيل النشطة ، وهي تعتبر مواد ابتدائية مناسبة لتخليق أحماض أخرى

معبدة في موضع - ألفا بالاستبدال النيركلينوفيل لاثيون هاليد .



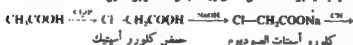
ويؤدي تسخين حمض اللب - المالح مع KOH الكحولية إلى تكوين أملاح اللب ، بينما غير المشبعة ، وذلك عندما يشتمل الجزء حل ذرة هيدروجين في موضع اللب .



ملح حمض اللب ، بينما غير المشبع

مسألة ١٦-١٧ كيف تخضر حمض مالونيك (حمض بروبان دايوكس ، $HOOCCH_2COOH$) من CH_3COOH

• يحول حمض أسيتيك أولاً إلى $ClCH_2COOH$ ، ثم يحول الحمض إلى ملحه لمنع تكون HCN الشديد السمية عند استبدال Cl بواسطة CN . ويتم تحليل مجموعة $C \equiv N$ مائياً ببنائية بواسطة حمض لتتلاق إزالة مجموعة الكربوكسيل .



حمض كلورو أسيتيك

كلورو أسيتات الصوديوم



سيانواستات الصوديوم

لتفاعل مجموعة الكربوكسيل . إزالة مجموعة الكربوكسيل $(ArCOOH \rightarrow ArH)$



تفاعلات الخلطة في الأحماض الأروماتية الكربوكسيلية

توجه مجموعة الكربوكسيل $COOH$ الحاسية للألكترونات إلى موضع اللب ، وهي تقلل من النشاط أثناء الاستبدال الإلكتروفيل .

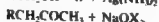
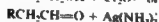


١٦ - موجز كيمياء الأليفاتية الكربوكسيلية

التصنيف

1.

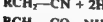
١ - الألكنة



٢ - جرينارد



٣ - اتصال المائي



1. - ذرة الهيدروجين الحساسة في $COOH$



٢ - مجموعة هيدروكسيل



٣ - مجموعة كربونيل



٤ - ذرات الهيدروجين - اللب



٥ - مجموعة $COOH$



١٦ - الكشف التحليلي على الأحماض الكربوكسيلية

الطرق الكيميائية :

تتطلب الأحماض الكربوكسيلية في كربونات الصوديوم مع تساهل CO_2 . ويمكن تعيين الكتلة المولية للأحماض الكربوكسيلية بالمعايرة مع قلوية قياسية . إذا كانت ٤٠ سم^٣ (٠.٠٤٠ م) من محلول KOH لثاني وتركيزه ٠.١ مول dm^{-3} (٠.١ مولار) تتفاعل ٠.٥ جم من حمض ، فإن الكتلة المولية من KOH تكون (٠.١ مول dm^{-3}) (٠.٠٤٠ م) أو ٠.٠٤٠ مول . وإذا كان الحمض أحادي الكربوكسيل فإنه يتفاعل مع KOH بنسبة ١ : ١ مولار ، ويصادف بذلك ٠.٠٤٠ مول من الحمض وهي تمثل كذلك ٠.٥ جم . والكتلة المولية لنفس هي :

$$\frac{0.5}{0.040} = 12.5 \text{ جم مول}^{-1}$$

وإذا كان الحمض ثنائي القاعدية ، فإنه يتفاعل مع KOH بنسبة مولارية ٢ : ١ ، وتكون كتلة المولية $12.5 \times 2 = 25$ جم مول^{-١} .

الطرق الفيزيائية :

١ - الألفة تحت الحمراء :

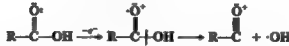
لمجموعة الكربوكسيل COOH امتداد O-H قوى عند ٢٥٠٠ - ٣٠٠٠ سم^{-١} في الأحماض الدايبرية التي توجد بها رابطة هيدروجينية ، وكذلك امتصاص C=O عند ١٧٠٠ - ١٧٢٥ سم^{-١} للأحماض الأليفاتية ، ١٦٧٠ - ١٧٠٠ سم^{-١} للأحماض الأروماتية .

٢ - الرنين النووي المغناطيسي :

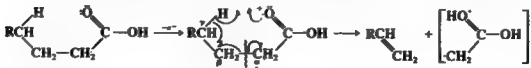
ذرة الهيدروجين في مجموعة COOH تكون غير مسعرة تماماً ، وهي تنحصر في المجال المنخفض عند $\delta = 10.5 - 12$ ppm .

٣ - طيف الكتلة :

تنكسر الأحماض الكربوكسيلية ومشتقاتها إلى كاتيونات أسيلوم وغشوق حرة .



والأحماض الكربوكسيلية ، مثل المركبات الكربونية الأخرى ، تدخل في كسر - بيتا وانتقال هيدروجين - جلما



مسائل إضافية

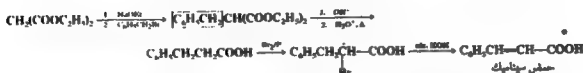
مسألة ١٦-١٧ اشرح التأثير الإلكتروني لمجموعة الفينيل C_6H_5 على الحمضية ، إذا كانت قوة الأحماض C_6H_5COOH ، $HCOOH$ هي ١٠×١٧ ، ١٠×١٠ على التوالي .

• تبن الحمضية القوية لحمض البنزويك C_6H_5COOH أن تأثير الرنين القادر للألكترونات لمجموعة الفينيل C_6H_5 يطرد كل تأثير ما للإتساع الجاذب للألكترونات .

مسألة ١٦-١٨ اذكر خطوات تحضير الجلايسين H_2NCH_2COOH ($H_2NCH_2COO^-$) من الكحول الأثيل CH_3CH_2OH



مسألة ١٦-١٩ كيف تحضير حمض ٢- فيل بروبيونيك من إستر المالفونيك ، $C_6H_5CH_2Br$.



مسألة ١٩-٢٠ استخدم الأيثانول كأداة عضوية وحيدة في تحضير (أ) $HOCH_2COOH$ ، (ب) $CH_3CH(OH)COOH$.
• (أ) يحضر كل من الحمض والكحول على نفس العدد من ذرات الكربون



(ب) يحضر الحمض هنا على ذرة كربون أكثر مما في الكحول . ويلزم زيادة عدد ذرات الكربون بفترة واحدة قبل إدخال مجموعة OH .



مسألة ١٩-٢١ اذكر أسماء المركبات التالية :



• (أ) حمض ثلاثي ميثيل أثيل اسجيك ، حمض ٢,٢- ثلاثي ميثيل بيروتنويك ؛ (ب) حمض ٤- هكساديينويك (حمض سوربيك) ؛ (ج) حمض ٤,٣- ثلاثي ميثيل بنتانويك ، حمض بيضا ، هيكسا ثلاثي ميثيل فاليريك ، (د) حمض ٤- أثيل - ٢- ميثيل لوكتانويك .

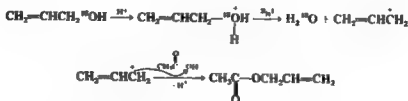
١. إزالة مجموعة OH من RCOOH بترك مجموعة الأسيل



مسألة ١٩-٢٣ عند تفاعل الكحول مع حمض كربوكسيل، تظهر ذرة الأكسجين ^{18}O الناتجة عن R^{18}OH في الإستر وليس في الماء. قدم ميكانيزمة تفسر هذه النتيجة.

$$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OH \xrightarrow{H^+} R-\overset{\overset{OH}{\mid}}{C}-OH \xrightarrow{R'-OH} R-\overset{\overset{OH}{\mid}}{C}-OR' \rightarrow R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' + H_2O$$

• يدخل الكحول الأليل المضاف إلى البروتون ، في تفاعل استبدال من نوع S_N1 .

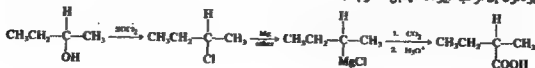


مسألة ١٩ - ٢٥ استخدم اختباراً بسيطاً ورسماً يمكن إجراؤه في أنثوية اختبار للتمييز بين المكان والمكانول وحضى مكانولك .

• حساس هكسايك فقط هو الذي يطلق CO_2 من محلول كربونات الصوديوم المائي ، ويظلم الصوديوم مع الهكسايك طفيفاً الهيدروجين ، أما الهكسان فهو عازل .

سؤال ١٦ - ٢٩ كيف تغير حمض ٢ - ميثيل بيوتانويك من ٢ - بيوتانول ؟

٢- يوتانول إلى مركب البيوتان الملهين المطلوب .
٣- يجب أن تحتوي المادة الإبتائية لتخليق الحصى على ذرة هالوجين في موقع مجموعة الكربوكسيل COOH ، ويتم تحويل .



ولا تستخدم طريقة التبريل ، لأن ٢ - كلورو بيوتان ، وهو حالة ٢ ، له يدخل في تفاعل نزع هاليد الهيدروجين (نزع الحمض المألوجيني) .

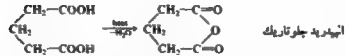
مسألة ١٩ - ٢٧ قارن بين التوائج التي تتكون عند تسخين الأحماض ثنائية الكربوكسيل التالية (أ) حمض أوكساليك ، (ب) حمض مالونيك ، (ج) حمض سكسينك ، (د) حمض جلوتاريك (حمض ٥ - بنتان دايريك) ، (هـ) حمض طويل السلسلة $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. والأحماض (ج) ، (د) ، (هـ) تدخل في تفاعل نزع الماء .



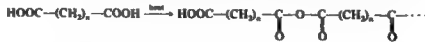
(ج) نزع ماء داخلي - جزئي ، وتكوين حلقة .



(د) نزع ماء داخلي - جزئي ، وتكوين حلقة



(هـ) الأحماض طويلة السلسلة من نوع الماء ، أوميجا - ثنائي الكربوكسيلك تتفك عادة لتفاعلات نزع الماء . بين - جزئية عند تسخينها لتصل إلى أثيريدات بيريميرية طويلة السلسلة . في المعادلة التالية $n > 3$



مسألة ١٩ - ٢٨ كيف تحول حمض ٢ - كلورو بيوتانويك إلى حمض ٣ - كلورو بيوتانويك .

• ينزع الحمض المألوجيني من حمض ٢ - كلورو بيوتانويك ، فيتحول إلى حمض ٢ - بيوتنويك ، ثم يضاف إليه HCl ويضيف H^+ ليحلل إلى كربوكاتيون ، ثم يرتبط هذا الكاتيون مع Cl^- مكوناً حمض بيتا - كلورو .



ولا يتكون الماء - كربوكاتيون لأن شحنة الموجبة ستكون مجاورة للشحنة الموجبة على ذرة كربون مجموعة الكربوكسيل .



قارن بين (ج) ، (د) في المسألة ١٩ - ٢٥ .

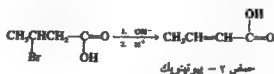
مسألة ١٩ - ٢٩ ما هو ناتج تفاعل كل من المركبات التالية مع قلوية هائلة (NaOH) ؟

(أ) حمض ٢ - برومو بيوتانويك ، (ب) حمض ٣ - برومو بيوتانويك ، (ج) حمض ٤ - برومو بيوتانويك .

- (د) حمض ٥ - برومو بنتانويك (في كل من (أ) ، (ب) ، يحضن للملح المتكون في أول الأمر)
 (أ) حمض ألفا - هيدروكسيل بنتانويك $S_{N}2$.



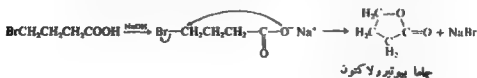
- (ب) يحدث نزع لنفس المألوجين ويؤدي إلى تكوين حمض ألفا ، بيتا - غير مشبع . والقوة الدافعة وراء هذا التفاعل قبل هو تكوين نظام مزدوج فيه الروابط الثلاثية



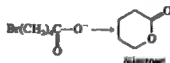
وتتفاعل الإزالة تتفاعل مع الأحماض الكربوكسيلية المستبدلة في موضع - γ .



- (ج) تدخل أحماض جليما - المألوجينية في تفاعلات استبدال داخل - جزئية من نوع $S_{N}2$ ، يبدأ فيها استبدال X^- بواسطة أنيون الكربوكسيلات التيوكسيل لتكوين استرات حلقة داخلية تعرف باسم جليما - لاكتونات .



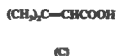
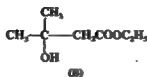
- (د) مائل جزء (ج) ليحل دلتا - لاكتون



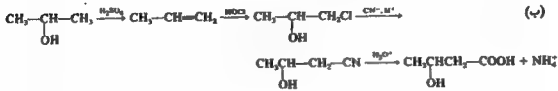
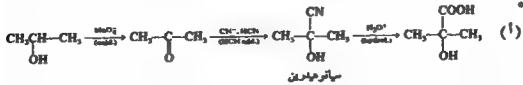
مسألة ١٦ - ٢٥ اكتب تركيبا لكل من المركبات من (أ) إلى (د)



هذا تفاعل رينورماتسكي (انظر مسألة ١٥ - ٥١) .



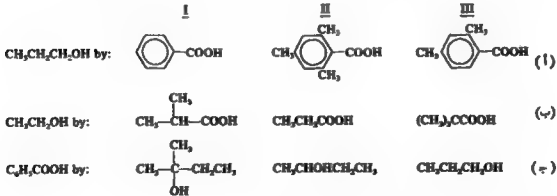
مسألة ١٦ - ٢١ استخدم كحول الأيسوبروبيل ككافء عضوية وحيدة لتخليق (أ) حمض الفيا - هيدروكسي أيسو - يوتيريك ، (ب) حمض لايلا - هيدروكسي يوتيريك .



مسألة ١٦ - ٢٢ كم مول من القاعدة يلزم لمعالجة مول واحد من حمض الفثاليك ، $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ومن حمض الملتيك ، $\text{C}_6(\text{COOH})_6$ ؟

• تحتاج هذه الأحماض ثنائية القاعدة وعضائية القاعدة إلى ٢ ، ٦ مول من القاعدة على الترتيب . بواقع مول واحد لكل ذرة هيدروجين قابلة للتأين .

مسألة ١٦ - ٢٣ اصل أعداداً من ١ للأقل إلى ٣ للأعلى لتوضيح السهولة النسبية للأسرة المجعة بالحمض لكل من :



• تعبر البراويل القاراعية هي المشورة أسلفاً عن التشايلات النسبية .

III	II	I	
٢	١	٣	(1)
١	٣	٢	(ب)
٣	٢	١	(ج)

الفصل السابع عشر

مشتقات الأحماض الكربوكسيلية

١٧ - ١ مقدمة

تسمى مشتقات الأحماض $RCOY$ ، على مجموعة الأسيل



مرتبطة مع مجموعة وظيفية أخرى بخلاف مجموعة الهيدروكسيل OH ، وبعض هذه المشتقات الهامة هي كلوريدات الأحماض ($Y=Cl$)، والأميدات ($Y=NH_2$)، والهيدريدات الأحماض

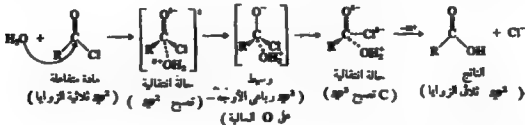


والإسترات ($Y=OR'$) .

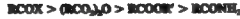
وتتحلل مشتقات الأحماض مائياً إلى الحمض الأسلي باستخدام قاعدة مخففة OH^- أو حمض H_3O^+ ، ويتضمن التحلل المائي وكثير من التفاعلات الأخرى هجوم نيوكليوفيل على ذرة كربون مجموعة الكربونيل، ثم يليها فقد Y .

مسألة ١٧-١ قانون نشاط كل من $RCOCl$ ، Cl تجاه الماء، ثم قسّر أوجه الاختلاف بينهما .

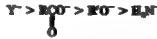
• هاليدات الكيل أقل نشاطاً من هاليدات الأسيل تجاه الاستبدال النيوكليوفيل، وذلك لأن الهجوم النيوكليوفيل على ذرة الكربون الرباعية في RX يتضمن حالة انتقالية شديدة الإزدحام . كذلك يجب كسر رابطة σ كسراً جزئياً لسلح بارتباط النيوكليوفيل . ويتضمن الهجوم النيوكليوفيل على مجموعة الكربونيل $C=O$ في هاليدات الأسيل $RCOCl$ تكون حالة انتقالية غير معاقة نسبياً تؤدي إلى تكون وسيط حمى رباعي الأوجه . ويحدث الاستبدال النيوكليوفيل لمشتقات الأحماض على خطوتين : الخطوة الأولى تماثل الإضافية إلى المركبات الكربونيلية (ص ٢١٥)، والخطوة الثانية هي فقد Y ، وهو في هذه الحالة Cl .



مسألة ١٧-٢ قسّر التفاعل لتصبح النيوكليوفيلات :

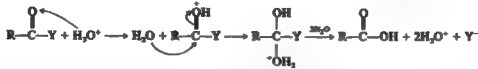


• الترتيب، التسي القديمة • على الترتيب • هو



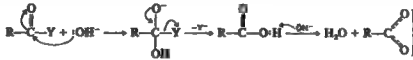
• وهذا عكس ترتيب القاعدية .

مسألة ١٧ - ١٧ : اذكر ميكانيكية التفاعل للملح لمشتقات الأحماض مع (١) H_3O^+ ، (ب) $NaOH$.
 • (١) إضافة بروتون إلى أكسجين مجموعة الكربونيل يجعل ذرة الكربون أكثر إلكترونية ، وبذلك تكون أكثر نشاطاً تجاه H_2O ، وهو نيوكليوفيل ضعيف



(إذا كانت Y^- قاعدية ، نحصل على HY)

(ب) يقوم OH^- ، وهو قاعدة قوية ، بهجوم ذرة كربون الكربونيل . ويخلو التفاعل بالحامض ، فإن هذا التفاعل يكون لا انتماسي لأن OH^- تنزع H^+ من مجموعة الكربوكسيل $COOH$ لتعطى مجموعة $RCOO^-$ المثبتة بالربتين (س ١٩) .



مسألة ١٧ - ١٨ : حل كل من التفاعلات التالية بسهولة ؟ اشرح ذلك .

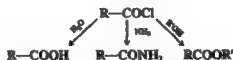


• يحدث الاستبدال النيوكليوفيل في مركبات الأسيل بسهولة إذا كانت المجموعة المهاجمة (Na): قاعدة أقوى من المجموعة المتاركة (Y): أو إذا كان الناتج النهائي $RCOO^-$ مثبت بالربتين . (١) نعم . OH^- : قاعدة أقوى من : Cl^- ، وحتى القاعدة الضعيفة H_2O تفاعل بشدة . (ب) لا . تفاعل NH_3 مع $RCOOH$ لتعطى ملح أمونيوم $RCOO^-NH_4^+$ الذي لا يتفاعل . وتحتصر الأميدات من $RCOOH$ بتسعين الملح $RCOO^-NH_4^+$! بلطف بشدة ، لأن التفاعل يسرى بالحفز الحامضي بواسطة NH_4^+ . (ج) نعم . المجموعة المتاركة $RCOO^-$ قاعدة أضعف من OH^- . (د) نعم . Br^- قاعدة أضعف بكثير من C_2H_5OH . (هـ) نعم . بالرغم من أن NH_3 قاعدة أقوى من OH^- فإن $RCOO^-$ المثبت بالربتين يتكون في الطول القاطع ، وهذا يرفع التفاعل حتى نهاية . (و) لا . Br^- قاعدة أضعف من CH_3O^- .

١٧ - ٢ كيمياء مشتقات الأسيل

كلوريدات الأسيل (أنظر ص ٢٥٨ لتحضير RCOCl)

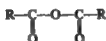
تتصلب كلوريدات الأسيل بسهولة إلى الأحماض القابلة أو الأبيدات أو الاسترات بتفاعلها مع الماء أو الكحول على الترتيب .



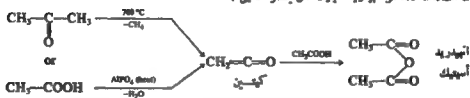
وقد سبق لنا مناقشة استخدام كلوريدات الأسيل في تفاعل فريدل - كرافتس لإسيلة البنزين (مسألة ١٥ - أ - د) وكذلك تفاعلها مع مركبات الكاديوم المصنوعة (مسألة ١٥ - أ - و) واختارنا إلى الألديدات (مسألة ١٥ - أ - ج) .

أنهيدريدات الأحماض :

جميع الأحماض الكربوكسيلية لها أنهيدريدات



ولكن أكثرها استخداماً عادة هو أنهيدريد أسيتيك الذي يحضر كما يلي :



ويؤخذ تسعين الأحماض ثنائية الكربوكسيل $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 2$ أو 3) ، إلى تكوين أنهيدريدات حلقة بنزع الماء داخل - جزئ (مسألة ١٦ - ج) ، (د) ، (هـ) وتلقب الأنهيدريدات الأحماض في تفاعلها ، ويستخدم أنهيدريد أسيتيك عادة بدلا من كلوريد أسيتيل لأنه أقل شدة في تفاعلاته .

مسألة ١٧ - هـ اذكر نواتج تفاعل أنهيدريد أسيتيك مع كل من (أ) H_2O ، (ب) NH_3 ، (ج) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، (د) C_6H_6 في وجود AlCl_3 .

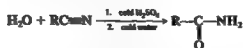
(أ) جزيئات من CH_3COOH ، (ب) $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_2$.(ج) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{COOH}$ ، وهذه طريقة جيدة لتكوين مركبات الأسيتات .(د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$. أسيلة فريدل - كرافتس .

الأميدات :

يحضر الأميدات غير المستبدلة RCONH_2 في العمل عادة كما يلي :

٢ - أنظر ٢٥٨ تحضير كربوكسيلات الأمونيوم

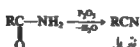
٣ - بالتصلب الجزئي المحكوم للتريولات



وتتفاعل الأميدات ببطء تحت الظروف الحفزية أو القاعدية ، واليكانيكيات سبق توضيحها في مسألة ١٧ - ١ . كذلك تتحول الأميدات غير المستبدلة إلى RCOOH بواسطة حمض النيتروز HNO_2 .



كما تلتصق الماء في وجود P_2O_5 ليصل RCN .



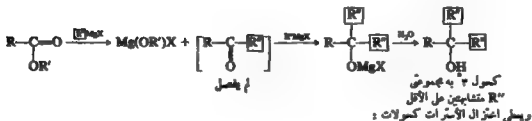
الأميدات :

تم مناقشة ميكانيكية استرة الأحماض الكربوكسيلية بواسطة ROH أو ArOH في مسألة ١٧ - ٦ . وبما أن التفاعل المائل للأسترات المتصل بالحمض هو عكس الأسترة ، فإنه يسرى عن طريق نفس المواد الوسيطة والحالات الانتقالية (مبدأ اليكس الميكروسكوبية) .



وبالنسبة للدور الذي تلعبه الإعاقة الفراغية أنظر مسألة ١٦ - ٢٢ .

تتفاعل الأميدات مع كاتيف جرينيارد :



وعند التسخين الشديدة تحلل الأميدات الكينية :



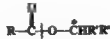
مسألة ١٧ - ٩ استخدم ميكانيكية الأسترة لشرح المدلات المنخفضة لكل من تكوين الأميدات وتحللها المائل عندما يجري الكحول أو الحمض أو كلاهما على مجموعات مستبدلة متطرفة .

• توجد ذرة الكربون في مجموعة كربونيل الحمض RCOOH وفي الأستر RCOOR' على هيئة هجين شبه ثلاثي الزوايا ،

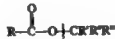
يبدأ بوجود ذرة الكربون المائلة في المركب الوسيط على هيئة معين R^* وبما الأوجه . وإذا كانت R^* في الكحول R^*OH ، و R في RCOOH شديداً المتفرع قلاد وأن يؤدي ذلك إلى تكون المائلة الإضافية المزدوجة بصورة كبيرة وببطء أهد .

مسألة ١٧-٧ عند إجراء عملية التصلب المائي بواسطة H_2^{18}O لاستر متكون من كحول R^* نشيط ضوئياً ، مثل $\text{R}^*\text{COOC}^*\text{R}^*\text{R}^*\text{R}^*$ ، يتكون الكحول الراسمي جزئياً والمختلئ على ^{18}O وهو $\text{R}^*\text{R}^*\text{R}^*\text{R}^*\text{C}^{18}\text{OH}$. وبالمثل ، لا يؤدي التصلب المائي للاسترات الناتجة من كحولات R^* كيرالية ، مثل $\text{RCOOC}^*\text{HR}^*\text{R}^*$ إلى أي تأثير في النشاط الضوئي للكحول ، ويوجد الأكسجين ^{18}O في المحصول $\text{RC}^{18}\text{O}_2\text{H}$. فسر هذه المشاهدات .

• يحدث التصلب المائي للاسترات الناتجة من مستم الكحولات R^* (وكذلك R) بكسر الرابطة $\text{O}-\text{Acyl}$.



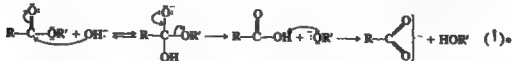
وبما أن روابط ذرة الكربون C^* لا يصيبها الكسر ، فلن يحدث أي تحول راسمي . ومع ذلك ، فله بالنسبة لكحولات R^* ، يحدث كسر من نوع $\text{S}_{\text{N}}1$ لرابطة $\text{O}-\text{Acyl}$.



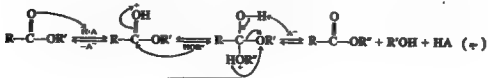
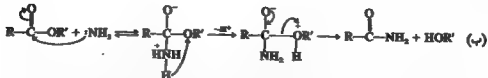
ينتج عنه RCOOH و كربانون R^* ، CRR^*R^* ، يتفاعل مع المذيب (H_2^{18}O) مكوناً $\text{R}^*\text{R}^*\text{R}^*\text{C}^{18}\text{OH}$ هو الذي يدخل في عملية التصلب الراسمي الجزئي . ويحدث تحول راسمي جزئي لهذا الكحول لأن CRR^*R^* .



مسألة ١٧-٨ اقترح ميكانيزمات لتفاعلات الأستر RCOOR^* مع كل من (١) OH^- المائي لتكوين R^*OH ، RCOO^- (ب) NH_3 لتكوين RCONH_2 . (ج) R^*OH في وجود حمض HA ، لتكوين أستر جديد RCOOR^* (تبادل الأستر) (transesterification) .

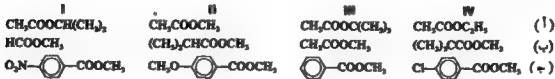


الخطوة الأخيرة غير ممكنة . وهي تتلف التفاعل إلى نهاية .



ولقد الضاعل إلى نهايته ، تستخدم زيادة كبيرة من $R''OH$ ، وعندما يكون $R'OH$ ذو درجة غليان أقل من $R''OH$ ، يزال $R'OH$ بالتقطير .

مسألة ١٧ - ٩ : أعد إعداداً من ١ للأقل إلى ٩ للأعلى لترتيب المداخل النسبية لتحلل القلوي المركبات من I إلى IV ، ثم بين المواد المحددة المداخل .

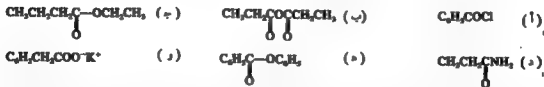


• أنظر جدول ١٧ - ١

جدول ١٧ - ١

المواد المحددة المداخل	الترتبة			
	IV	III	II	I
المؤثرات الفراغية (الطرح على الجزء الكحول)	٣	١	٤	٢
المؤثرات الفراغية (الطرح على الجزء الحامض)	١	٣	٢	٤
المجموعات الجاذبة للإلكترونات تلحق الشحنة السالبة المتكولة في الحالة الانتقالية وتزيد من الفعالية .	٣	٢	١	٤

مسألة ١٧ - ١٥ : اذكر أسماء مشتقات الأحماض التالية :

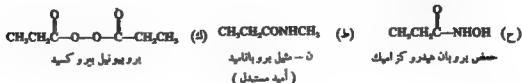


• (أ) كلوريد بنزويل (استبدل الملقط ويك المصفى بالملقط ويل الكلوريد) . (ب) أنيدريد برومبنيلك أو بروبانويلك (استبدل حمض بكملة أنيدريد) . (ج) بيرواتات أنيل (بيرواتات) (استبدل الملقط ويك المصفى بالملقط آت مسبوقة باسم الكحول أو النيتول) . (د) برومبنيليد أو بروبانيليد (استبدل الملقط ويك بكملة أميد) . (هـ) بنزوات فيل . (و) فيل أسيتات البروتاسيوم .

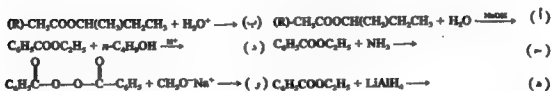
مسألة ١٧ - ١١ : اذكر اسم وتركيب الناتج الرئيسي المتكون عند تفاعل كلوريد برومبنيل مع كل من :

(أ) H_2O ، (ب) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، (ج) NH_3 ، (د) $\text{C}_6\text{H}_5(\text{AlCl}_2)$ ، (هـ) $(\text{n-C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ ، (و) NaOH المائي ، (ز) $\text{LiAlH}_4(\text{O-C}_6\text{H}_5)$ ، (ح) H_2NOH ، (ط) CH_3NH_2 ، (ك) Na_2O_2 (فرق أكسيد الصوديوم)

- (أ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ، حمض بروبيونيك ؛ (ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ، بروبيونات أثيل ؛
 (ج) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ ، بروباناميد ؛ (د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$ ، بروبيونون أو أثيل فيل كيتون ؛
 (هـ) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ ، ٣-هكسانون ؛ (و) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-\text{Na}^+$ ، بروبيونات الصوديوم ؛
 (ز) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ، بروبانال .



مسألة ١٧ - ١٨ اذكر تركيب كل من التوابع الضوئية المتكونة في التفاعلات الآتية :



(أ) $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ + (R)\text{-HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ الكحول ٢ ، ويحدث كسر الرابطة $\text{O}-\text{Asil}$ ولا يحدث تغير في الهيئة الفراغية للكحول ، ويكون RCOO^-Na^+ في المحلول القاعدي .

(ب) $\text{CH}_3\text{COOH} + (R)\text{-HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ - مرة أخرى تكسر الرابطة $\text{O}-\text{Asil}$.

(ج) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

(د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-\text{Na}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، تبادل للإستر .

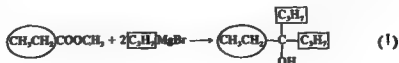
(هـ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

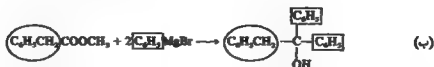


مسألة ١٧ - ١٨ اشرح صيغة تركيبية للكحول المتكون من



• تلتصق مجموعتا R أو Ar المرتبطتان بذرّة كربون الكريونول من كلتاهما جريدياردياً فيصبح ذرّة كربون الكريونيل هي ذرّة كربون الكريونول .

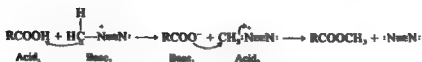




مسألة ١٧ - ١٤ يمكن تحضير استرات المثيل على نطاق ضيق من RCOOH ، وديازوميثان CH_2N_2 . اقترح ميكانيكية تفاعل استبدال التروجين بواسطة $\text{S}_{\text{N}}2$.
 • الديازوميثان هجين sp^2 .



والتفاعل هو

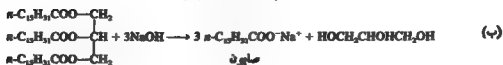


مسألة ١٧ - ١٥ كيف تفسر $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ من $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ؟

• يمر الجزء الحففي للأستر على نفس عدد ذرات الكربون (٤) الموجودة بالمادة الابتدائية وهي الكحول . وبناء على ذلك تم أكسدة الكحول ، من الأفضل تكوين الأستر من كلوريد الحفص :

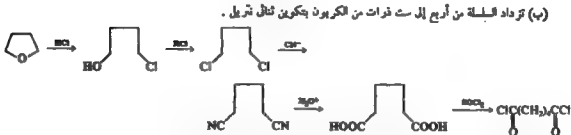
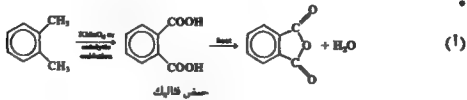
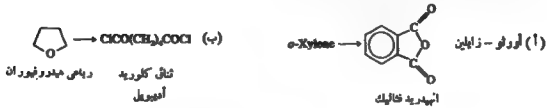


مسألة ١٧ - ١٦ الزيوت والدهون (الجليسيريدات) عبارة عن استرات للأساس الكاربوكسيلية مع الجليسرول $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ (١) اكتب صيغة لدن (موجود في الزبد) من حفص بيوتانويك .. (ب) يؤدي التحلل القلوي لدن ذي وزن جزيئي مرتفع (قصين) إلى تكوين ملح كاربوكيلات (صابون) . اكتب المعادلة الخاصة بهذا التفاعل لدن الجليتيك $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ ، مع NaOH المثل .



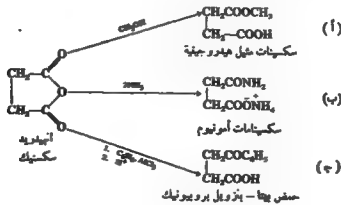
١٧ - ٢ مشتقات الأمينات ثنائية الكربوكسيل

مسألة ١٧ - ١٧ اذكر خطوات التخليقات التالية مستخدماً ما يلزم من الكواشف غير الضرورية :

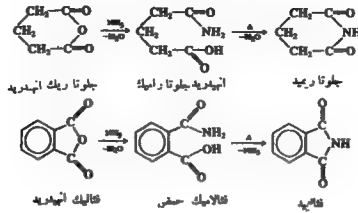


مسألة ١٧ - ١٨ اذكر الصيغة التركيبية واسم الناتج المتكون عند تفاعل مول واحد من أنهيدريد السكسينيك وهو الأنهيدريد الحلقى
 لحمض السكسينيك (حمض بيوتان دايريك) مع (١) مول واحد من CH_3OH ، (ب) ٢ مول من NH_3 ، (ج) مول واحد من $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ وجود ANH_3 .

• تتكون نواتج يقوم فيها نصف الأنهيدريد بتكوين المشتق المناسب ، بينما يتحول النصف الآخر إلى COOH .

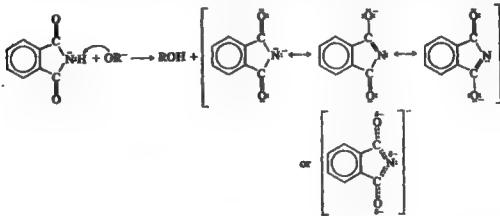


وتعطى الأميدات الأحادية للأحماض ثنائية الكربوكسيل $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_n\text{CONH}_2$ (٢ ، ٣ = n) أميدات حلقية عند تسخينها .

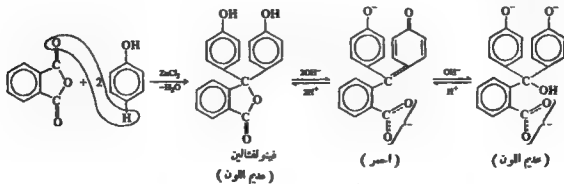


مسألة ١٧ - ١٩ استخدم مفهوم لامركزية الشحنة والرتين في تفسير حتمية الأيميدات (تلوب في NaOH) .

• ذرة الهيدروجين المتصلة بالنيتروجين في الأيميدات حتمية التأثير ، وذلك لأن الشحنة السالبة الموجودة على ذرة الكربون في القاعدة القوية تصبح لامركزية وتنتشر على كل من ذرات الأكسجين في مجموعتي الكربونيل $\text{C}=\text{O}$ ، وتؤدي بذلك إلى ثبات الأيون .



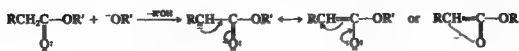
ويتفاعل أميد فثاليك مع ٢ مول من الفينول $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ مع إزالة مول واحد من الماء ، وذلك عند تسخينها مع كلوريد الزنك ZnCl_2 الاندال .



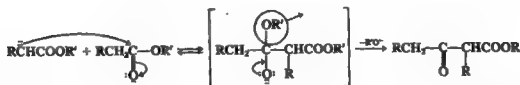
ويستعمل الفينولفثالين الناتج دليلاً في معايرة الأحماض والقواعد .

١٧ - { تكاثف كلينز ، تفاعلات بيتا - كيتواسترات

تتكون الاسترات المخرقة على ذرة هيدروجين - ألفا في وجود القواعد تصلي بيتا - كيتواسترات (تكاثف كلينز) .
خطوة ١ تكوين ألفا - كربانيون ثابت



خطوة ٢ هجوم ثيو كليل من ألفا - كربانيون على مجموعة C=O في الاستر واستبدال $^-OR'$.



خطوة ٣ وهي الخطوة الوحيدة اللاعكسية ، وتتمثل هذا التفاعل بتكوين كربانيون ثابت تتوزع شحنته على ذرتي أكسجين ،
مجموعي الكربونيل



ويضاف المحلل بعد ذلك لمادة ملح الكربانيون .



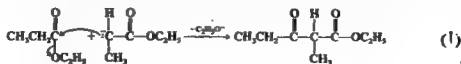
ملح صوديوم إذا استطعت

كاثدة $NaOR'$

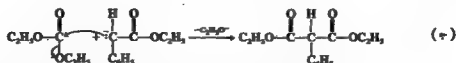
مسألة ١٧ - ٢٠ اكتب الصيغ التركيبية لنواتج تفاعل $C_2H_5O^-Na^+$ مع الاسترات التالية :



• تفاعلات كلينز المذكورة تستبدل $^-OC_2H_5$ في مجموعة $^-COOC_2H_5$ بواسطة كربانيون - ألفا المتكون من جزيء آخر من الاستر . ونبحث تكاثفات كلينز النقطه فقط إذا لم تتوافر ذرة هيدروجين - ألفا في واحد من هذه الاسترات .



ليس به ذرة هيدروجين - ألفا

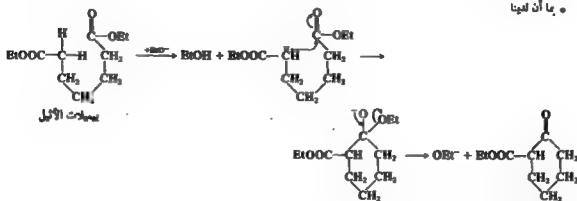


(ليس به ذرة هيدروجين - OH)

استرمالونيك مستبدل

مسألة ١٧-٢١ تتفاعل إيثيلات الأثيل $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ، مع $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$ (تكافؤ ديكان) لتصل كيوسترات حتى $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_8$. اذكر ميكانيكية لتكوين هذا الاستر ، ثم قارن بين حصة التفاعل في كل من الإيثانول والأثير كلينين .

• بما أن لدينا



٢ - كربوكسي
سيكلوهكسانون

فإن التفاعل التالي هو $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

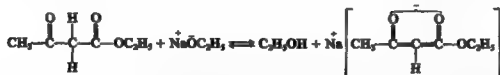
وبما أن التفاعل انعكاسي فإن حصة التفاعل تكون أكبر في الأثير منها في الكحول ، لأن الكحول هو أحد نواتج التفاعل (مبدأ لوشاتلييه) .

وتحدث تفاعلات كلينون الحلقية التفاعل - جزئية ، مع كل من أميدات الأثيل وإيثيلات الأثيل نظراً لتكوين سلفات خماسية وسداسية (مسألة ٩ - ١١) .

حواس مركبات بيتا - كيوسترات (مثل استراسيجو أسيدك $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) .

١ - الحضية ، تكوين الكربالينون :

استراسيجو أسيدك حضي الخواص ($\text{pK}_a = 10.2$) ، ويكون كربالينون حيث بالرينون يتوزع فيه الشحنة السالبة على ذرة كربون واحدة وثنى أكسجين .



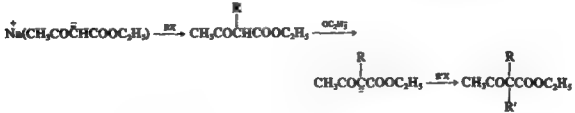
مسألة ١٧-٢٢ قارن بين القوة الحضية النسبية لكل من (I) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ ، (II) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ، (III) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ، اشرح السبب في الترتيب المقترح .

I < II < III . تحل المركبات الثلاثة كربالينونات حيث بالرينون ، ومع ذلك فإن مجموعة COOEt بها ذرة أكسجين طاردة

للاسترونات مرتبة بذرة كربون مجموعة الكربونيل بما يقلل من أثر التنشيط بالزين . وتوجد مجموعتا COOEt في III ، وواحدة في II ، في حين لا يصرى I إلا مل مجموعتا الكربونيل الكيتونية فقط .

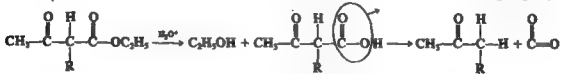
٢ - التلمذة :

كأن حالة استر المالتونيك (مسألة ١٦ - ٥) يمكن إدخال مجموعة R واحدة أو مجموعتين في استر استيراسيتيك



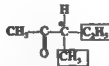
٣ - التصلب للمل وإزالة مجموعة الكربوكسيل :

يحل المحفز الخفيف أو القاعدة الخفيفة مجموعة COOC_2H_5 ، وتتكون أحماض استيراسيتيك التي تفقد مجموعة الكربوكسيل معطية مثيل كيتونات



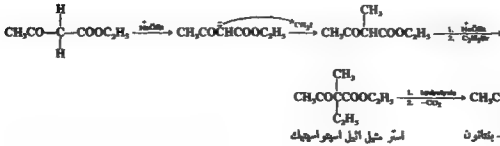
ويمكن استخدام هذه الخطوات المتتالية في تخليق مثيل كيتونات

مسألة ١٧ - ٢٢ كيف نحضر ٢ - مثيل - ٢ - بنتانون من استر استيراسيتيك ؟



في المركب الناتج

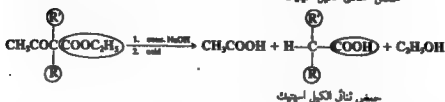
يكون مصدر كل من المجموعة $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ وذرة الكربون C^* هو الإستر $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt}$ ، وتكون ذرة الهيدروجين H حل ذرة الكربون C^* بذلة مجموعة COOEt . وتنتج مجموعتا $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، المتصلتان بذرة الكربون C^* من الكفة كربانيون استر استيراسيتيك بواسطة هاليدات الألكيل المناسبة ، وهما في هذه الحالة CH_3I ثم $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.



٢ - مثيل - ٢ - بنتانون استر مثيل اليل استيراسيتيك

٤ - تطبيق الأحماض الأمينية الكاربوكسيل للسجدة بمجموعة الكيل :

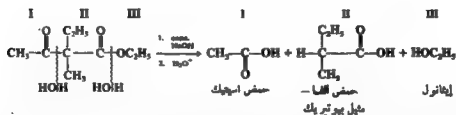
عند التحلل المائي لامتزات أحماض الكيل - أو ثنائي الكيل - أسجواسيتيك - بيروكسيد الصوديوم المركز ، تنتج أنيونات كاربوكسيلية بدلاً من الكيونات التي تنتج بالأحماض أو بالقواعد الخفيفة .



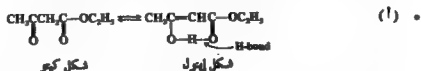
يمتد استر المالتريك (مسألة ١٦ - ٥) مادة ابتدائية جيدة لتصغير الأحماض الكاربوكسيلية .

مسألة ١٧ - ٢٤ ماهر الناتج المتكون عند معالجة استر مثل أنيل أسجواسيتيك (مسألة ١٧ - ٢٢) بيروكسيد الصوديوم المركز ، ثم حصلت النتائج المتوقعة ؟

• يمر من كسر الروابط التي تؤدي إلى تكوين النواتج بظروط صعبة :



مسألة ١٧ - ٢٥ (١) اكتب الصيغ التركيبية لنيوتومات كيمو دانيول الثابتة لمركب إثيل أسجواسيتيك (ب) لماذا كان هذا الإينول أكثر ثباتاً من مثيله لنيوتون بسيطاً ؟ (ج) كيف يمكن الكشف كيميائياً عن الإينول ؟



(ب) توجد رابطة مزدوجة ثابتة $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ ، وبالإضافة إلى ذلك فإن الرابطة الهيدروجينية الداخلي - جزئية (المحلية) تقوى بعض الثبات على الإينول .

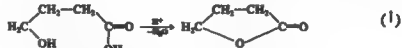
(ج) يزيل الإينول لون محلول البروم في وابع كلوريد الكربون .

١٧ - • الاكوتات والاكوتات

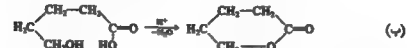
الاكوتون عبارة عن استر سلقى ، ولاكتام عبارة عن أميد سلقى . وتكون بسهولة مثل هذه المركبات التي تخضع حل حلقات من خسر أو ست ذرات .

مسألة ١٧ - ٢٩ أكتب صيغة الاكوتون الذي يتكون عند تسخين ما يلي في وجود حمض (أ) حمض جليما - هيدروكسي بيوتريك .
(ب) حمض دليما - هيدروكسي فاليريك .

• بما أن المهيوتين COOH ، OH توجدان في كل مركب ، فإن نزع الماء اداخل - جزئى سيؤدى إلى تكوين لاكوتات ذات حلقات خماسية أو سداسية على الترتيب .



جليما - هيدروكسي بيوتريك جليما - بيوتيرولاكوتون



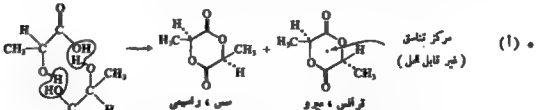
جليما - هيدروكسي فاليريك دليما - فاليرولاكوتون

مسألة ١٧ - ٧٧ لقد أحضرت جليما - هيدروكسي الماء بسهولة ، ولكنها لا تعطي لاكوتات . أكتب تركيب المركب الناتج ثم خسر السبب في تكوينه .



تكون رابطة ثنائية لأن الناتج هو حمض دليما ، بيتا - غير مشبع مزدوج ، وهو ثابت (مسألة ١٦ - ٢٩ (ب)) .

مسألة ١٧ - ٢٨ (أ) عند تسخين ٢ مول من حمض دليما - هيدروكسي ، فإنه يفقد ٢ مول من الماء ليصل استر ثنائى حلقيًا (لاكتيد) . أذكر الصيغ التركيبية لإثنين من الدياستيريومرات الناتجة من حمض لاكتيك $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ، ثم عين الدياستيريومر غير القابل للحل . (ب) كيف تخضر حمض لاكتيك من الأسيتالدهيد CH_3CHO .



مسألة ١٧ - ٢٩ أكتب الصيغ التركيبية للنواتج المتكونة من تفاعل دلتا - فالير ولا تكون مع :

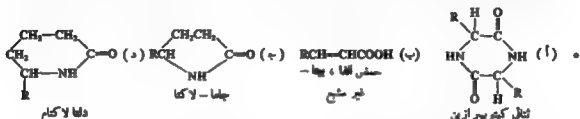
(١) LiAlH_4 ثم مع الماء ، (ب) NH_3 ، (ج) CH_3OH ، و H_2SO_4 كحفاز .

• (١) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (ب) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ (ج) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

مسألة ١٧ - ٢٥ تفاعل الأحماض الأمينية بطريقة تماثل الأحماض الهيدروكسيلية . ما هي النواتج المتوقعة التي تتكون عند تسخين

(١) $\text{H}_2\text{NCH(R)COOH}$ ، (ب) $\text{RCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{COOH}$ ، (ج) $\text{RCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

(د) $\text{RCH(NH}_2\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$



١٧ - ٦ مشتقات حمض الكربونيك

مسألة ١٧ - ٢١ الأحماض الكربوكسيلية التالية غير ثابتة - وتوضع نواتج تفسككها بين أقواس :

حفص كربونيك $(\text{HO})_2\text{C}=\text{O}$ ، $(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ ، حفص كرباميك $(\text{CO}_2+\text{NH}_3)\text{H}_2\text{NCOOH}$ ، وحفص كلورو كربونيك $(\text{CO}_2+\text{HCl})\text{ClCOOH}$. بين كيف يمكن الحصول على المركبات الثلاثة التالية من واحد أو أكثر من هذه الأحماض غير الثابتة ثم اذكر المركبات التي لم يذكر لها اسم شائع .

$$\text{H}_2\text{NC}-\text{OCH}_3 \quad (أ) \quad (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{O} \quad (د) \quad \text{ClCOCH}_3 \quad (ج) \quad (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{O} \quad (ب) \quad \text{Cl}_2\text{C}=\text{O} \quad (١)$$
 يوريا فوسجين

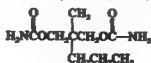
• (١) كلوريد الحفص الحفص كلورو كربونيك . (ب) أميد حفص الكرباميك . (ج) استر حفص كلورو كربونيك ، مثيل كلورو كربونات . (د) ثنائي استر حفص كربونيك ، ثيل كربونات (أ) استر حفص كرباميك ، مثيل كربامات (تسمى يورالان) .

مسألة ١٧ - ٢٢ اذكر اسم وصيغة الناتج الحفص المتكون من مول واحد من COCl_2 ، ٢ مول من (١) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ ، (ب) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

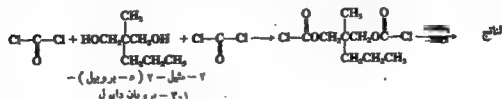
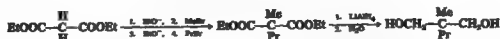
• يسلك الفوسجين COCl_2 مسلك ثنائي كلوريد حفص .

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5 \quad (ب) \quad (\text{إثيل كربونات}) \quad \text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5 \quad (١) \quad \text{ن - ثنائي إثيل يوريا}$$

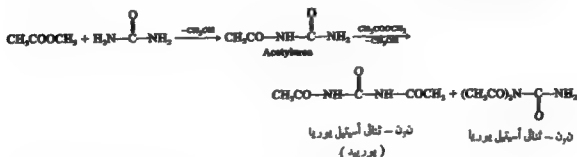
مسألة ١٧ - ٢٣ كيف تحضر المهيئ يوروبامات (أكواتيل ، ميلتون) .



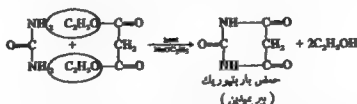
وهو ثنائي يورالان



مسألة ١٧ - ٢٤ ما هي النتائج التي تتكون عند تفاعل مول واحد من اليوريا مع (أ) مول واحد ، (ب) مول ثان من أميدات الخيل (أو كلوريد أسيتيل) ؟

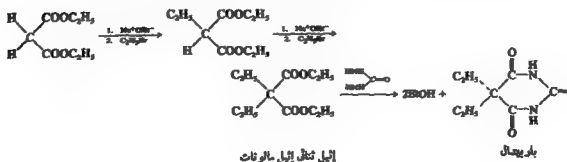


مسألة ١٧ - ٢٥ أذكر تركيب اليوريد الخالى الذى يتكون عند تسخين اليوريا ومالونات الإثيل في وجود NaOC_2H_5 .



مسألة ١٧ - ٢٦ كيف تخضر باريتال (مشتق ثنائى الإثيل لحمض باريتوريك) من استر مالونيك ويوريا ؟

• تم أنكة استر مالونيك مرتين بمركب $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ليصل استر ثنائى إثيل مالونيك اللازم .



مسائل إضافية

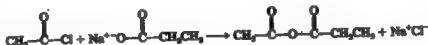
مسألة ١٧-٢٧ كيف يمكن لكلوريد أسيل مثل CH_3COCl أن (أ) يتحول إلى الإيثاناميد CH_3CHO ، (ب) يتحول إلى $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ، (ج) يكون إستر $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ، (د) يتحول إلى ن-مethyl-أسيتاميد $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$ ؟

• (أ) تم المدونة في وجود البلاتينوم Pd المرسب عليه BaSO_4 لتقليل نفاذه . (ب) اختزل بواسطة LiAlH_4 ثم استخدم حمضاً غافقاً H_3O^+ . (ج) أضيف $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. (د) أضيف CH_3NH_2 .

مسألة ١٧-٢٨ كيف تحضر الأنيديريد الخطئ من حمض أسيتيك وبيرونيك ؟
• تحضر الأنيديريديات الخطئة



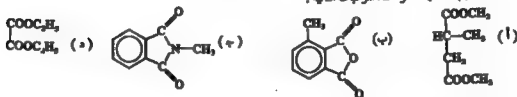
لتفاعل كلوريد الحمض لأحد الأحماض مع ملح الكربوكسيلات لحمض الآخر . استخدم CH_3COCl مع $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ أو CH_3COONa مع $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ ، ومثال ذلك :



مسألة ١٧-٢٩ أسلخ $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ لتخليق $^{14}\text{CH}_3\text{CONH}_2$.



مسألة ١٧-٣٠ اذكر أسماء المركبات التالية .



• (أ) Methyl-أسيتات ، Methyl-أسيتات (ثنائي مethyl-أسيتات دايورات) ، (ب) أسيتاميد-٣-مethyl-ثنائيك ، (ج) ن-مethyl-أسيتاميد ، (د) ثنائي إيثيل أوكسالات (إثيل إيثان دايورات) (هـ) ن-مethyl-ثنائيك ، (و) ن-مethyl-ثنائيك ، (ز) ثنائي مethyl يوريا .

مسألة ١٧-٣١ كيف تميز عن طريق الاختبارات الكيميائية (أ) CH_3COCl عن $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ (ب) ثنائي يوريا من يوريا .

• (أ) يذوب HCl بتأثير الماء حل CH_3COCl ، ويكشف عنه بتكوين راسب أبيض من AgCl عند إضافة AgNO_3 . (ب) يتفكك التفاعل عند تسخين الأيد مع NaOH الماء ، ويكشف عنها بالرائحة ويورقة حمض الشمس اللينة أو يورقة pH .

مسألة ١٧ - ١٢ : أذكر اسم الناتج أو أسماء الترتاج المتصورة الرئيسية التي تتكون في التفاعلات التالية :



مسألة ١٧ - ١٢ : أذكر اسم وتركيب الناتج المتصور الرئيسي الذي يتكون عند : (١) تسخين $H_2C=CHCH_2CN$ مع $NaCN$ (ب) تسخين $CH_3CH_2CONH_2$ مع P_2O_5 ، (ج) تفاعل بالوا - يودو بنزيل بروميد مع CH_3COOAg ، (د) تيزة البنزamide .

• (١) سيانيد ايل أو ٢-يوتين تيريل ، $CH_3=CH_2CH_2CN$ ، (ب) بروميونيل أو سيانيد إيثيل CH_3CH_2CN (تزع ماء داخلي) ، (ج) بالوا - يودو بنزيل أميدات $p-IC_6H_4CH_2COOCH_3$ (د) ميلا - تروبنزamide $m-NO_2C_6H_4CONH_2$ (مشتقات الأحماض الكربوكسيلية توجه ميلا أثناء الاستبدال النيكرويل) .

مسألة ١٧ - ١٢ : أذكر خطوات التصفيرات التالية : (١) ١-فيل بروبان من حمض ميلا - فيل بروميونيك ، (ب) حمض ميلا - بنزويل بروميونيك من البنزين وحمض سككوك .



مسألة ١٧ - ١٢ : كيف تخضر حمض الما - فيل يوتيريك من الإيثانول .

• أعدل مجموعة $COOH$ الموجودة في المركب $CH_3CH_2CH(CH_2)_3COOH$ عن طريق فزة كلور ، ثم استكمل الهيكل الكربوني في ذرات الكربون الأربع .



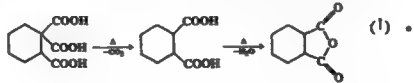
باستخدام تقابل جرينيارد .



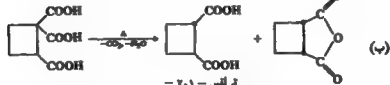
(٣)



مسألة ١٧ - ٤٩ ما هي المركبات التي تتكون عند تسخين (أ) حمض ٢،١،١-سيكلو هكسان ثلاثي كربوكسيليك ، (ب) حمض ٢،١،١-سيكلو بيوتان ثلاثي كربوكسيليك .



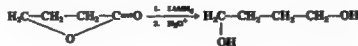
مس وقرائس
حمض سيكلو هكسان - ٢،١،١ - ثلاثي كربوكسيليك .



مس أنهيديد سيكلوبيوتان ثلاثي كربوكسيليك

لا يمكن لحمض ثنائي كربوكسيليك أن يكون الأنهيديد ، نظراً لعدم إمكانية امتزاج حلقتين من أربع أو خمس ذرات معاً حل ذرة ثنائي .

مسألة ١٧ - ٤٧ إذا انحزل جليسا - بيوتيرولا يكون بواسطة $LiAlH_4$ ثم حمض الناتج ، فما هو المركب النهائي المتوقع ؟



٤١ - بيوتان دايرول

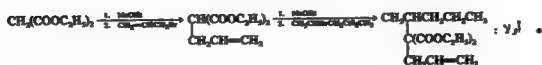
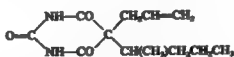
مسألة ١٧ - ٤٨ وضع المبادئ التي يلزم استخدامها في تحليل استر الماوريك لكل من :

(أ) حمض ٢-ثيل بوتانويك ، (ب) حمض ٢-بزيل - ٢ - ثيل پروبانويك ، (ج) حمض بيوتريك (د) حمض ٦،١ - ميثاندين - ٤ - كربوكسيليك .

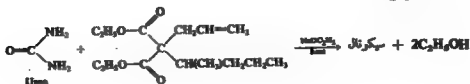
جداول ١٧ - ٧

التركيب	RX	R'X	NaOH	إزالة الكربوكسيل
(١) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_3Br	لا يوجد	خفيف	نعم
(ب) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	CH_3Br	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	مركز	لا
(٣) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	خفيف	نعم
(د) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	CH_3Br	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$	مركز	لا
(هـ) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	CH_3Br	CH_3Br	خفيف	نعم
(و) $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	لا يوجد	مركز	لا

مسألة ١٧-٥٧ كيف نحضر الهيدروكربون، سيكوتال ، حمض ٤-أل - ٤ - ٢ (٢-بنتيل) باديتوريدك من استر المالفونيك واليوريا .



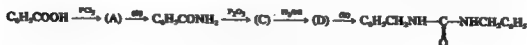
ثم يتم تكثيف هذا الناتج مع اليوريا :



مسألة ١٧-٥٧ حل يمكن تخليق ٢,٣ - ثنائي هيدرو - ٢ - هيدروكربون (بيتا كرون) $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2$ من استر أسير أسيتيك .

• لا يصير بيتا كرون حل ذرة كربون - ١٣١ كما ثلاث مجموعات CH_3 . ويستخدم استر أسير أسيتيك لتصفير شيل كيونات أسيدية وثلاثية الألكيل . ويحضر هذا المركب بتعديل بيتا كوك - بيتا كرون المركب $(\text{CH}_3)_2\text{COHCOH}(\text{CH}_3)_2$.

مسألة ١٧-٥٨ تعرف على المركبات من (A) إلى (E) في النتائج



(A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (B) NH_3 (C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ (D) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ (E) COCl_2

مسألة ١٧-٥٩ استخدم استر أسير أسيتيك (AAE) ولي حالة الكيل لو ثنائي حالة لتصفير :

(١) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ، (ب) سيكلوهيكسيل شيل كيون ، (ج) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ، (د) ٢,٣ - ثنائي أسيتيل سيكلوهيكسان .

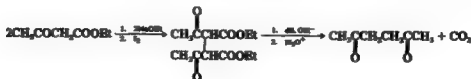
• في جميع هذه المركبات يكون الجزء الثاني من AAE هو



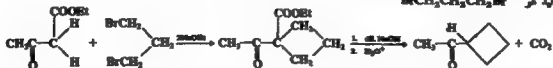
ويوضع هذا الجزء في دائرة ، نحصل على بقية الجزء الثاني من حالة الألكيل



ثم ارتباط جزيئين من AAE مع مجموعة CH_3 الحساسة في كل منهما باستخدام NaOEt واليود I_2 .

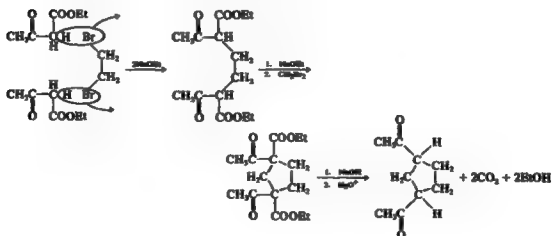


نحتاج إلى ثلاث ذرات من الكربون في المركب الخارجى ، وترتبط ذرات الكربون الطرفيان بمجموعة CH_3 الحساسة في AAE ، والياد هو $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$



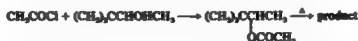


نتم أولاً ربط جزيئين من AAE معاً ببول واحد من $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ، ثم نفل الحلقه بواسطة BrCH_2Br .

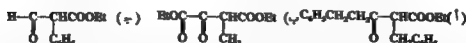


مسألة ١٧-١٩ اقترح تخطيطاً للتركيب $(\text{CH}_3)_2\text{CCHOHCH}_3$ من $(\text{CH}_3)_2\text{CCH=CH}_2$

تؤدي محلوله تزع الماء مباشرة من الكحول إلى حدوث تفاعل في الأيون الوسيط R^+ ، ويكون الناتج الرئيسي في هذه الحالة $(CH_3)_2C=O(CH_3)_2$. ولتجنب ذلك يسخن أسطر الأسترات لهذا الكحول تسخيناً شديداً .

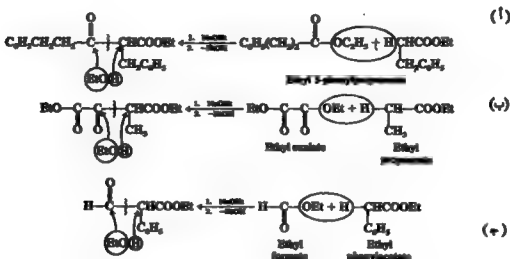


مسألة ١٧ - ٥٧: أذكر الإستر أو خطط الإسترات اللازمة لتضيق مايل بواسطة تكاثف كلزون



• تتكون الرابطة في تكتائف كليزين بين ذرة كربون الكربونيل وذرة الكربون - COOR بالنسبة لمجموعة

إلى ذرة الكربون الأخرى . وتعتبر تكتلات كلزون المنطقة ذات تية عملية إذا كان أحد الأسترات لا يعبرى حل ذرة هيدروجين - الماء .



مسألة ١٧-٥٨ حل يمكن تحضير الكيتونات الآتية بواسطة تخليق أستر أسيجر أمثله ؟

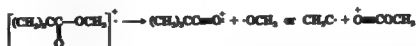
وضح ذلك . (أ) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ، (ب) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ، (ج) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ، (د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$.
 • (أ) لا . (ب) لا . (ج) لا . (د) لا .
 وهو يتفاعل مع طريق الإزالة بدلاً من الاستبدال .

مسألة ١٧-٥٩ مركب لا يحل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$ يحل حزمًا قوية مع 1740 cm^{-1} ، 1700 cm^{-1} ، 1600 cm^{-1} ، 1500 cm^{-1} ، 1450 cm^{-1} ، 1400 cm^{-1} ، 1350 cm^{-1} ، 1300 cm^{-1} ، 1250 cm^{-1} ، 1200 cm^{-1} ، 1150 cm^{-1} ، 1100 cm^{-1} ، 1050 cm^{-1} ، 1000 cm^{-1} ، 950 cm^{-1} ، 900 cm^{-1} ، 850 cm^{-1} ، 800 cm^{-1} ، 750 cm^{-1} ، 700 cm^{-1} ، 650 cm^{-1} ، 600 cm^{-1} ، 550 cm^{-1} ، 500 cm^{-1} ، 450 cm^{-1} ، 400 cm^{-1} ، 350 cm^{-1} ، 300 cm^{-1} ، 250 cm^{-1} ، 200 cm^{-1} ، 150 cm^{-1} ، 100 cm^{-1} ، 50 cm^{-1} .
 ولا تظهر له حزم مع ترددات تزيد على 1700 cm^{-1} . وتوجد بطنيف الرنين التوري المتطابق لهذا المركب إشارتان مفردتان مع $8 = 3$ (ذرة هيدروجين واحدة) ، مع $8 = 10$ (ثلاث ذرات هيدروجين) ، لا هو هذا المركب .

• درجة التلصق القوية ترجع إلى مجموعة كربونيل كما يتبين من حزمة طيف الألفة تحت الحرارة مع 1740 cm^{-1} . ويحل عدم وجود حزم فوق 1700 cm^{-1} على غياب مجموعة الهيدروكسيل OH . وبذلك فإن المركب ليس كحولاً ولا حمضاً كربوكسلياً .
 وبما يزيد في احتمال أن يكون المركب استراً يظهر حزمة في الألفة تحت الحرارة مع 1700 cm^{-1} ، 1600 cm^{-1} ، 1500 cm^{-1} ، 1450 cm^{-1} ، 1400 cm^{-1} ، 1350 cm^{-1} ، 1300 cm^{-1} ، 1250 cm^{-1} ، 1200 cm^{-1} ، 1150 cm^{-1} ، 1100 cm^{-1} ، 1050 cm^{-1} ، 1000 cm^{-1} ، 950 cm^{-1} ، 900 cm^{-1} ، 850 cm^{-1} ، 800 cm^{-1} ، 750 cm^{-1} ، 700 cm^{-1} ، 650 cm^{-1} ، 600 cm^{-1} ، 550 cm^{-1} ، 500 cm^{-1} ، 450 cm^{-1} ، 400 cm^{-1} ، 350 cm^{-1} ، 300 cm^{-1} ، 250 cm^{-1} ، 200 cm^{-1} ، 150 cm^{-1} ، 100 cm^{-1} ، 50 cm^{-1} ، 0 cm^{-1} .
 ١ : ٢ أن ذرات الهيدروجين الإثني عشرة توجد بنسبة ٢ : ٩ ، وفي الإشارة مع $8 = 3$ وجود مجموعة CH_3O .
 كذلك توجد البروتونات التسعة للتكتلة مع $8 = 10$ في ثلاث مجموعات CH_3 غير مرتبطة بمجموعة ساحبة للإلكترونات .
 ويتحقق مجموع الهيدروجين الثلاثية C_6H_5 هذه الصلبيات . والمركب هو $(\text{CH}_3)_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ثلاثي إيثيل أسيتات الفيل أو ثلاثي إيثيلات .

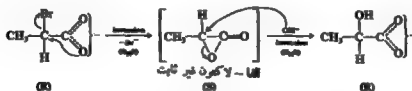
مسألة ١٧-٩٥ تليها بالغة الأسلمية (أكثرها وضوحاً) في طيف الكتلة للمركب المذكور في مسألة ١٧-٥٩ .

• الأيونات الأصلية في الأسترات تليها في شغلتها الأحاسن الأخرى وفي الأحاسن الكبروكسيلية في أنها تنكسر إلى أيونات أسيلوم .



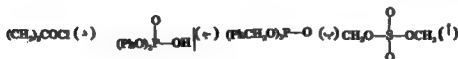
واقعة الأساسية يجب أن تكون $m/e = 89$.

مسألة ١٧ - ٦٦: نرى تفاعل $(R)-CH_3CHBrCOO^-Na^+$ مع هيدروكسيد الصوديوم لتكوين $(R)-CH_3CH(OH)COO^-Na^+$. حيث استبدل ذرة Br بواسطة مجموعة OH لا يحدث تغير في الأولويات (أنظر ص ٧٨) . وعلى هذا الأساس ، وبما أن كلا المهيمنين الفراغيين عبارة عن (R) فإن هذا يدل على الاحتفاظ بالمهيمنة بدلاً من الانقلاب المتوقع في تفاعلات S_N2 . ومن الملاحظ أن مجموعة COO^- تساهم في استبدال البروم أولاً مع حدوث انقلاب لتسلي ألفا - لا يكون غير ثابت ، ثم تقوم مجموعة OH^- بمهاجمة الألفا - لا يكون محلة انقلاباً ثانياً مع تكوين الناتج . ويؤدي الانقلابان إلى حدوث احتفاظ بالمهيمنة الفراغية . ويسمى التفاعل بواسطة المجموعة المحلولة ، ومساهمة المجموعة المحلولة ، ويؤدي دائماً إلى الاحتفاظ بالمهيمنة الفراغية .

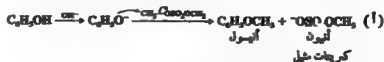


مسألة ١٧ - ٦٧: تسلي الأساس غير العضوية مثل $HOCl \cdot H_3PO_4 \cdot H_2SO_4$ (محسن الميوكاروز) استرات . أكبر الصيغ التركيبية لكل من (أ) كبريتات ثنائي الميثيل ، (ب) فوسفات ثلاثي الأيزيل ، (ج) فوسفات ثلاثي الأيزيل المهدرجية ، (د) ميوكاروز الميثيل ثلاثي ، (هـ) كبريتات الأوريل المهدرجية (كحول الأوريل هو $n-C_{11}H_{23}CH_2OH$) (د) أوريل كبريتات الصوديوم .

استبدال ذرة الهيدروجين في مجموعة OH في محسن يسلي الأستر

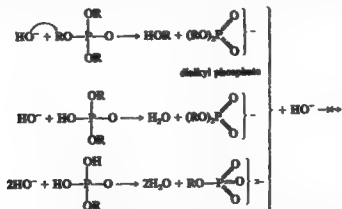


مسألة ١٧ - ٦٨: تميز كبريتات ثلاثي الألكيل - حوامل ألثة جيدة . (أ) أكبر سادسة لتفاعل كبريتات ثلاثي الميثيل مع C_6H_5OH في وجود $NaOH$. (ب) اشرح السبب في أن كبريتات ثلاثي الميثيل طليعية جيدة .



(ب) أثيرون كبريتات الميثيل $(CH_3OSO_3^-)$ هو لقاعدة القوية لمحسن قوي هو محسن ميثيل كبريتيك (CH_3OSO_3H) وهي لقاعدة ضعيفة جداً ومجموعة ذرّة جيدة .

مسألة ١٧ - ١٨ نسر السبب في أن فوسفات ثلاثي الألكيل تتحلل بسهولة في وجود OH^- إلى أملاح فوسفات ثلاثي الألكيل ، في حين أن كلا من فوسفات ثلاثي الألكيل المهدرجية ، وفوسفات أحادي الألكيل المهدرجية تقاوم التحلل القلوي .



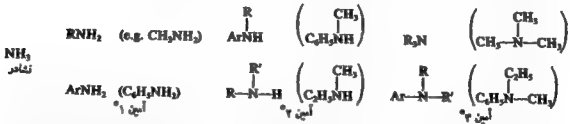
وتعتبر الفوسفات المهدرجية أحادياً قوية ، وهي تتفاعل مع القواعد لتصل أنيونات (قواعد قوية) . ويحول التفاعل بين الأنيونات المشحونة بشحنة سالبة دون حدوث تفاعل آخر بين هذه الأنيونات وأيون OH^- .

الفصل الثامن عشر

الأمينات

1A - 1 مقدمة وتسمية

الأمينات مشتقات الكليزية أو أربالية للشاشر NH_3 وينتج عن استبدال ذرة أو ذرتين أو ثلاث ذرات من الهيدروجين في جزيء الشاشر تكوين أمينات أولية (1°) أو ثانوية (2°) أو ثلاثية (3°) على الترتيب .

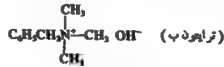


وتسمى الأمينات بجميع اسم كل مجموعة متصلة بذرة النتروجين في كلمة واحدة مع المقطع أمين ، والمركب $(C_6H_5)_3N-CH_3$ هو مليل ثلاثي فليل أمين . وتسمى الأمينات كذلك بإضافة السابقة أمينو - أو ن - الكيل أمينو - أو ن - ثلاث الكيل أمينو أمام اسم السلسلة الرئيسية .

وللأمينات الأروماتية والمخلفة أسماء خاصة في أغلب الأحيان ، مثل الأيلين $C_6H_5NH_2$ ، وبلاو - طروليدين $p-CH_3C_6H_4NH_2$ وبيرويلين (مسألة 1A - 1) .

وكما استخدمت طريقة أولوكوا في تسمية الأثيرات (مسألة 1A - 14) ، تستخدم طريقة (إلأ) بالنسبة للأمينات . ويسمى ثلاثي - برويل أمين $CH_3CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_3$ باسم 4 - إلفيلين ، والبيريدين هو ثورا ميكلوهكسان .

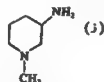
ويمكن استبدال ذرات الهيدروجين الأربع في NH_3 ليصل إلى أربع أمونيوم دبابي (4°) أو دبابي الكيل (دبابي أوليل) أمونيوم .



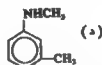
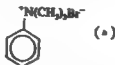
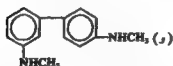
وترايكون ب هو هيدروكسيد يزيل ثلاث مليل أمونيوم

مسألة 1A - 1 : أذكر أسماء الأمينات التالية ثم صنفها .





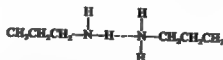
• (أ) ثنائي ميثيل أمين $^{\circ}\text{N}$ ، (ب) ثنائي ميثيل إيسوبروبيل أمين $^{\circ}\text{N}$ ، (ج) ثيون - ثنائي ميثيل أمين $^{\circ}\text{N}$ ، (د) ثنائي ميثيل أمين بروبان (أو ثنائي ميثيل ثنائي الأمين) وكلاهما $^{\circ}\text{N}$ ، (هـ) - ثيون - ثنائي ميثيل أمين (يوتان $^{\circ}\text{N}$ ، (و) - ثنائي إيزا هكسان ، وكلاهما $^{\circ}\text{N}$ ، (ز) - ثيون - ثنائي ميثيل يوريدان أو ١ - ثيل - ٣ - أمين - ١ - إزاسيكلو هكسان $^{\circ}\text{N}$ (أو NH_2) و $^{\circ}\text{N}$ ، (ح) - ثيون - ثنائي ميثيل إيسوبروبيل أمين كلوريد $^{\circ}\text{N}$.



• (أ) ثنائي ميثيل أمين ، (ب) ميثيل إيسوبروبيل أمين ، أو ٢ - (ثيون - ثنائي ميثيل أمين) بروبان ، (ج) حمض ٢ - أمين يوتانويك ، (د) - ثيون - ميثيل - ميثا - طوليدين أو ٣ - (ثيون - ثنائي ميثيل أمين) طوليدين (هـ) بروميد ثنائي ميثيل إيثيلانوم ، (و) ٣ - ثيون - ثنائي ميثيل أمين (يوتان $^{\circ}\text{N}$ ، (ز) - ثيون - ثنائي ميثيل أمين (يوتان $^{\circ}\text{N}$ ، (ح) - ثيون - ثنائي ميثيل إيسوبروبيل أمين كلوريد $^{\circ}\text{N}$.

مسألة ١٨ - ٣ امل ثلاث ميثيل أمين $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ عند $^{\circ}\text{C}$ م ، وامل ٥ - برويل أمين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ عند $^{\circ}\text{C}$ م ، وامل ٤٩ م ، وامل أن لكلهما نفس الوزن الجزيئي . اشرح السبب في اختلاف درجات الغليان .

• يجيب ٥ - برويل أمين حل ذوق هيدروجين مرتين بذرة النروجين ، مما يؤدي إلى وجود رابطة هيدروجينية بين الجزيئات ، ويسبب في ارتفاع درجة الغليان .



ويحدث مثل هذا التجمع في الأمينات $^{\circ}\text{N}$. ولا يمكن للركب $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (٣) الذي لا يحوي حل ذرات هيدروجين مرتبة بالنروجين ، أن يكون روابط هيدروجينية بين جزيئاته ، وهو لا يتجمع (أنظر أيضاً مسألة ٤ - ٢٨) .

مسألة ١٨ - ٤ أي من المركبين ٥ - برويل أمين أو ٥ - بروبانول له نقطة غليان أعلى ؟

• الرابطة الهيدروجينية والتجمع بين الجزيئي لها تأثير أكبر بالنسبة لذرة الأكسجين الأكثر سالبة (٣,٥) ، بينما في حالة النروجين (٣,١) وامل الكسول عند $^{\circ}\text{C}$ م ٩٧ م أيضاً يمل ٥ - برويل أمين عند $^{\circ}\text{C}$ م ٤٩ م .

١٨ - ٢ تحضير الأحيات

أكتب NH_2 ، RNH_2 ، RNH_2 ، RNH_2 بواسطة RX (مسألة ٧ - ٧) .

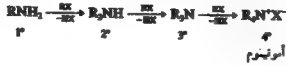


خطوة ١

ملح أمونيوم

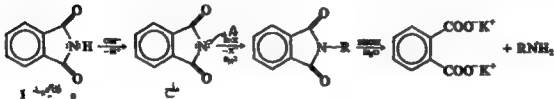


الألكلة الثانية والثالثة والرابعة :



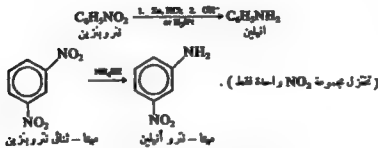
وعندما تكون $Me I = RX$ يسمى هذا الناتج « الألكلة الإستهلاكية » exhaustive methylation .

ألكلة الأميدات ، تقلل جابريدل للألكيلات * :



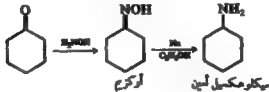
اختزال المركبات النوية على التتويجين :

١ - مركبات النترو



٢ - نيتريلات

٣ - الأميدات



٤ - الأوكريبات

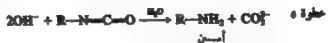
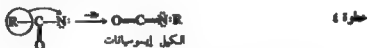
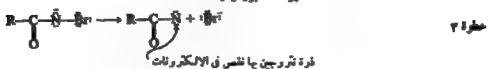
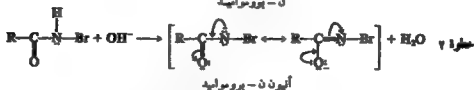
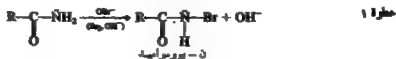
٥ - المركبات الكربونية :



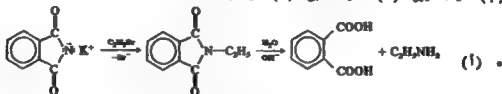
تدهور الأيمينات هوفمان : Hofmann Degradation of Amides :



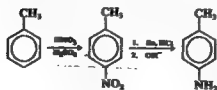
(يتغير الأمين على ذرة كربون واحدة أقل من الأميد)



مسألة ١٨ - ه كيف تتغير إثيل أمين بواسطة (أ) تحليق جابريل ، (ب) إدخال مجموعة أمين حل حالات الكيل ، (ج) اختزال النتريل ، (د) الاختزال الأيضي ، (هـ) تدهور هوفمان ؟



مسألة ١٨ - ه كيف تتغير بارا - طرولدين من الطرولين .



وحده في أفضل طريقة لإدخال مجموعة أمين في الحلقة .

مسألة ١٨ - ٧ كيف تخضر $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ من مركبات هيا ذرة أو فورتان من الكربون ؟



مسألة ١٨ - ٨ في عملية تحضير الأمينات "١" بالكلية الشاذر ، بين كيف يمكن منع تكوين الأمينات "٢" ، "٣" .

• وجود زيادة من الشاذر يقلل من فرصة تفاعل الناتج RNH_2 مع RX ليحل R_2NH أو R_3N .

مسألة ١٨ - ٩ كيف تخضر $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ من الأليان $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ؟



يتكون $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$ كتاج ثانوي مع CH_3I . ولا يمكن استخدام الفورمالدهيد أو حمض الفورميك ، لأن الألكرويل الوسيط H_2COH قد يهاجم الحلقة لتنتج ليحل المركب $p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$.

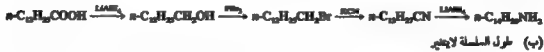
مسألة ١٨ - ١٠ كيف تخضر المركبات التالية من $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$ و كواشف غير عضوية .



لا تكرر تخضير أي مركب تحتاج إليه .

• أولاً ، لاحظ تغيير في المعنى الكربوني ، إن وجد .

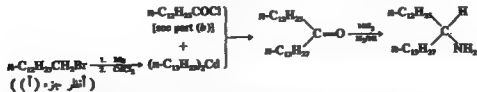
(أ) يزداد طول السلسلة بـذرة كربون واحدة عند اعتزال $(\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}) \text{RCH}_2\text{CN}$ الذي يخضر من CN^- ، RCH_2Br .



(ج) يقل طول السلسلة بذرة كربون ، استخدم تدهور فورتان



(د) يضاف المعنى الكربوني . ويخضر الأليان "١" من الكربون للأليان

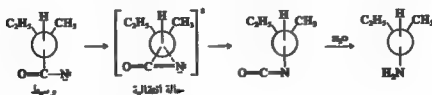


(هـ) يمكن تخضير الأمينات "٢" بواسطة الاعتزال الأليان للأليان (من اعتزال ROCOCl) باستخدام أمين "١" .



مسألة ١٨ - ١١ لا يحدث تغير في الحية الفراغية لذرة الكربون الكبيرة في الأمين البيوتيل الثاني الذي ينتج عن تحوّل حوفان لركب (ب) ٢ - ٢ - ميثيل بيوتان أيد. اشرح ذلك .

• تجاير R : ومعها زوج الإلكترونات إلى ذرة التروجين . (ب) ، التي يكون بها نقص في الإلكترونات ، ومع الاحتفاظ بالحية الفراغية لأن رابطة C-C تنكسر في نفس الوقت التي تتكون فيه رابطة C-N في الحالة الانتقالية .

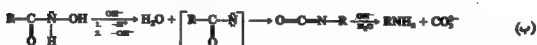
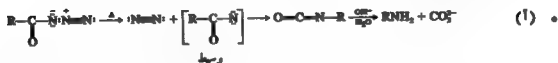


مسألة ١٨ - ١٧ يحدث تمسك بالنسبة لمجموعة R من ذرة الكربون إلى ذرة التروجين التي بها نقص في الإلكترونات في التفاعلات التالية للوضح أصلها المواد المتفاعلة وظروف التفاعل . بين كيف يتكون الوسيط واذكر تركيبه كل ناتج .

(أ) كيرفوس ، $\text{RC}-\text{N}_3$ (أسيل آزيد) بالتسدين أو هيدمت $\text{RCOOH} + \text{NH}_3$ في وجود حفص الكبريتيك .

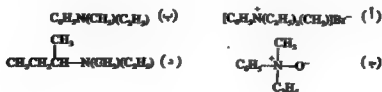
(ب) لوسين ، $\text{RC}-\text{NHOH}$ (حفص هيدروجزيك) مع فاسلا

(ج) بكتان ، $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$ مع حفص قوي .
 NOH



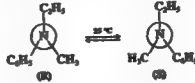
وتجاير مجموعة (R) التي تكون في وضع قواسم بالنسبة لمجموعة OH أثناء خروج الماء H_2O

مسألة ١٨ - ١٣ أي من المركبات التالية (1) كيرال ، (2) قابل لفل ؟ اذكر الأسباب في كل حالة



(أ) ليس كيرال ، ولا قابل الحل لأن ذرة النيتروجين متصل بمجموعتين متشابهتين $(C_2H_5)_2$.

(ب) كيرال ، ولكن حايض الطاقة المنخفضة $(\Delta H_{\text{fus}} = 2.5 \text{ kcal mol}^{-1})$ اللازم لانقلاب الهيئة الفراغية يمنع حل هذا المركب وفصله إلى الأناطومرات .



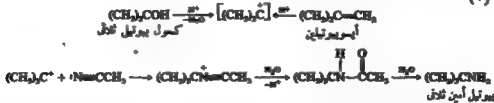
(ج) كيرال وقابل للحل . النيتروجين أربعة مستويات خفيفة ، ويؤدي غياب زوج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة النيتروجين إلى منع الانقلاب كما في جزء (ب) .

(د) كيرال وقابل للحل . توجد بالمركب ذرة كربون غير متناظرة .



مسألة ١٨ - ١٤ (أ) اقترح مekanizma لتخليق $(CH_3)_2CNH_2$ بضمائل $(CH_3)_2COH$ أو $(CH_3)_2C=CH_2$ مع CH_3CN في وجود حفص الكبريتيك المركز ، ثم تحليل الناتج مائياً . (ب) لماذا لا يمكن تحضير هذا المركب بواسطة : (١) الاعتزال الأنس للمركبات الكربونية ، (٢) اعتزال النتريلات ، (٣) اعتزال الأوكزيمات ، (٤) تخليق جابريل أو ادخال مجموعة الأمين على RX ؟ (ج) ما هي طرق التخليق الأخرى التي يمكن تطبيقها ؟

(أ) .



(ب) (١) لا يمكن أن نحصل النواتج إلا على مجموعة CH_3 ، وذرة كربون ١ أو ٢ مرتبطة بذرة النيتروجين كما في $CH_3CH_2NH_2$ ، $CH_3CH_2NH_2$ أو R_2CHNH_2 على الترتيب . (٢) النواتج لا يمكن أن نحصل إلا على ذرة كربون ١ فقط مرتبطة بالنيتروجين (٣) النواتج لا نحصل إلا على ذرة كربون ١ أو ٢ فقط مرتبطة بالنيتروجين . (٤) المايله اللازم $(CH_3)_2CCl$ سوف يدخل في تفاعل إزالة $E2$ بدلاً من تفاعل الاستبدال S_N2 .

(ج) تتحول هوفمان للمركب $(CH_3)_2CCONH_2$.

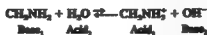
١٨ - ٢ الخواص الكيميائية للأمينات

التسمية وتكوين الأملاح : (انظر مسألة ٢ - ٢١ (ب)) .

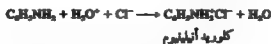
مسألة ١٨ - ١٥ (أ) لماذا يحول المحلول للملح للأمين CH_3NH_2 لون محال الشمس إلى الأزرق ؟

(ب) لماذا يذوب $C_6H_5NH_2$ في حفص HCl لائل ؟

• (أ) مثل أمين $(PK_b = 3.36)$ قاعدة ضعيفة :



(ب) يتكون ملح ذائب في الماء



مسألة ١٨ - ١٦ (أ) أعط أمثلة من ١ للأول إلى ٥ للأول لبيان قوى التوافق النسبية لكل من



(ب) فسر ذلك .

• (أ) (١) (i) ، (ii) ، (iii) ، (iv) ، (v) . (ب) CH_3NH_2 أمين إيثيلي نموذجي أكثر قابلية من النشادر NH_3 بسبب التأثير الأزاسي الناتج للإلكترونات لمجموعة CH_3 . الأنيلين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ أمين أروماتي أقل قابلية بكثير من NH_3 ، وذلك لأن الكثافة الإلكترونية على ذرة النيتروجين تصبح لامركزية باضطلاعاً إلى الحلقة ، خاصة في مواقع أورثو وبارا (شكل ١٨-١) (١) وزيادة عدد مجموعات التحليل المرتبطة بالنيتروجين تزداد لامركزية الشحنة وتقل القاعدية .



(ب)

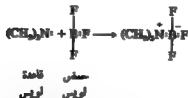


(أ)

شكل ١٨ - ١

مسألة ١٨ - ١٧ قارن بين تفاعلات كل من $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ و $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ و BF_3 .

• في التفاعل



لا يتفاعل $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ لأن زوج الإلكترونات الواقع على ذرة النيتروجين واللازم للتوسط مع B يصبح لامركزياً بانتشاره فوق حلقات البنزين الثلاث .

مسألة ١٨ - ١٨ أعط أمثلة من ١ للأول إلى ٥ للأول لبيان اقوة النسبية للقاعدة لكل من :



(أ)

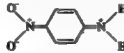
I	II	III	IV
٤	٣	٧	١

CH_3NH^- هي القاعدة القوية لحض ضعيف جداً CH_3NH_2 ، وهي بذلك أقوى قاعدة . ويؤدى وجود مجموعات الأيسوبروبيل الخمسة المتصلة بالنتروجين إلى حدوث توتر فراغى ، ولكن وجود زوج الإلكترونات غير المرتبطة على ذرة النتروجين يخفف جزئياً من هذا التوتر بزيادة الزاوية الباعدية $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ من 109° إلى 112° . أما إذا كون زوج الإلكترونات غير المرتبطة رابطة مع الهيدروجين كما في R_3NH^+ فإن تنحيف التوتر بزيادة الزاوية يخف ، ولذلك تقاوم الأيونات p^+ تكوين رابطة رابطة ، وتقل بذلك قاعدتها . ومجموعات الأسيل $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ مجموعات ساحبة للإلكترونات قوية ، وهي تنقص القاعدية لأن الكتلة الإلكترونية على ذرة النتروجين يمكن أن تصبح لامركزية بالتشاركها على ذرة الأكسجين في مجموعة الكربونيل بواسطة ارتباط π المعد (شكل ١٨ - ١) (ب) .

(ب)

I	II	III	IV
٧	١	٧	٤

تقلل مجموعة النترو NO_2 ، وهي مجموعة جاذبة للإلكترونات قوية ، من الكتلة الإلكترونية على ذرة النتروجين ، وهي أيضاً تقلل من قوة القاعدية بالتأثير الأراسى في موضع لها ، وإلى حد أكبر على مواضع الأوفو والهاوا بواسطة كل من ارتباط π المعد والتأثير الإراسى



وبما أن المجموعة OCH_3 مجموعة مانحة للإلكترونات بواسطة ارتباط π المعد ، فإنها تزيد من الكتلة الإلكترونية على ذرة النتروجين وتزيد من القوة القاعدية للأمين . لأن الحالة تقلل قدرأ أقل من الكتلة الإلكترونية الموجودة على ذرة النتروجين .

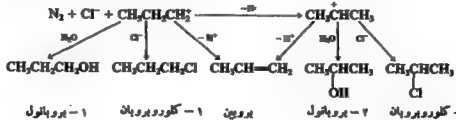
التفاعل مع حمض النتروز HONO

١ - الأيونات الأولية :

(أ) الأروماتية (ArNH_2)



(ب) الأليفاتية (RNH_2)



وليس لتفاعل الأمين RNH_2 حلا في استخدام تفاعل ، ولكن ظهور منتجات غاز النتروجين يبد دليلا على وجود مجموعة الأمين NH_2 .

٢ - الأيونات الثانوية :



٥ - نتروزامين
(لايلوب في الحضي)

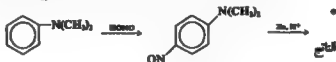
مركبات ن - نيتروزين : وأصل مصية لمرطبان .

٣- الأمينات الثلاثية :

لا يحدث تفاعل ليا هذا بالنسبة لمشتقات ن - ون - ثنائي الكيل الأمينات الأروماتية .

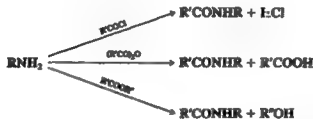


مسألة ١٨ - ١٩ كيف تخضر $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ من $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ؟



وعد استخدام حساس التبريك قد تعدد الفكرة وتدخل أكثر من مجموعة ترو في الحلقة . وذلك لأن مجموعة NMe_2 شديدة التنشيط .

تفاعلات مع مشتقات الإسهام الكربوكسيلية :

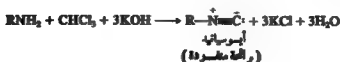


تفاعلات مع كواشف الكربونيلية أخرى :



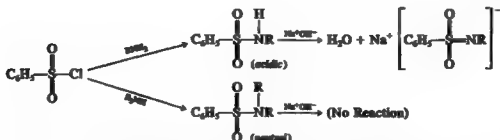
الإسديالات الكربوكسيلية :

١ - تفاعل كرابلدين مع الأمينات :



الأمين RNH_2 كإيزوميل باستخدام الوسط الإلكتروني (OCl_2) : (مسألة ٧-٢٢ (ج)).

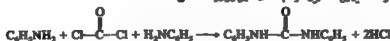
٧- تعامل متخرج



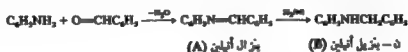
مسألة ١٨-٢٠ كيف يمكن استخدام متخرج التميز بين السوائل R_2NH ، R_2N ؟

لا يتفاعل R_2N بينما يتفاعل RNH_2 ليحل عذولا مائيا من $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NR}]\text{Na}^+$ ، ويتفاعل R_2NH ليحل راسيا صلبا من $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NR}_2$.

مسألة ١٨-٢١ اذكر تمييزين مساهمين لتركيب ثنائي فنييل يوربيا للتطبيق



مسألة ١٨-٢٢ على تكتيف الأليامين $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ مع البنزالدهيد $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$ مركب (A) الذي يتم حرجه إلى مركب (B). ماهي مركبات (A) ، (B) ؟



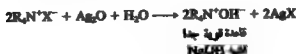
مسألة ١٨-٢٣ قرر الترتيب التالي لكتلتان في التفاعلية :



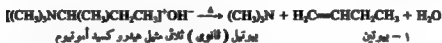
• الأوريلات القوية الموجهة التي تصنعها ذرة النتروجين لاستيعاب زوج الإلكترونات غير المرتبطة في المركبات المذكورة أعلاه هي $(\text{RNH}_2)_{\text{sp}}$ ، $(\text{RN}=\text{CH}R')_{\text{sp}}$ ، $(\text{RCONH}_2)_{\text{sp}}$. وذرة النتروجين N في النتريل (RCN) يكون لها أصل صفه ٢ وبذلك تكون أقلها تفاعلية ، أما الأليامين "١" فله أصل صفه ٢ وهو أكثرها تفاعلية (مسائل ٨-٢ ، ٨-٥ (ب)).

تفاعلات أليامين الأونيوم الرباعية :

١- تكوين هيدرو كسيديات الأونيوم "٤" :



٢- إزالة هوفمان للهيدروكسيدات الرباعية :



تطلي هذه الإزالة E_2 (جدول ٧-٢) الألكين الأقل استبدالاً (نتاج هوفمان) بدلاً من الألكين الأكثر استبدالاً (نتاج زايتوف) . (ص ١٠٠).

مسألة ١٨-٧٤ : قارن بين النواتج التي يمكن الحصول عليها من التفكك الحراري لمركبات التالية ، ثم فسر تكون كل منها



• (١) $H_2C=CH_2$ ، $(CH_3)_3N \cdot H_2O$. تتكون الألكينات من C_2H_5 ومن مجموعات R الأكبر التي تعبر حل ذرة هيدروجين على ذرة الكربون - بها .



ولا يمكن تكون الألكين مع وجود أربع مجموعات CH_3 على ذرة الكربون .

مسألة ١٨-٧٥ : اذكر الألكين المتكون مع تسخين



• يكون الألكين الأقل استبدالاً : (١) $H_2C=CHCH_3$ بدلاً من $H_2C=CHCH_2CH_3$

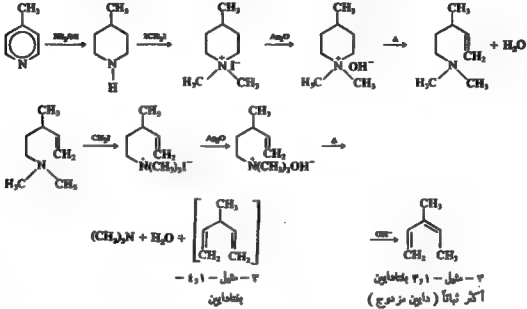


مسألة ١٨-٧٦ : استنتج تركيب الأمينات التالية من النواتج المتكونة من التخليق الاستزائفي وإزالة هوفمان . (١) $C_9H_{19}N$ (A) يتفاعل مع مول واحد من CH_3I ليُنتج آخر الأثر بروبين . (ب) $C_9H_{19}N$ (B) يتفاعل مع ٢ مول من CH_3I ويُنتج أمين ثانوي . ويتفاعل الأخير مع مول واحد من CH_3I ليُنتج أمين بروبين .

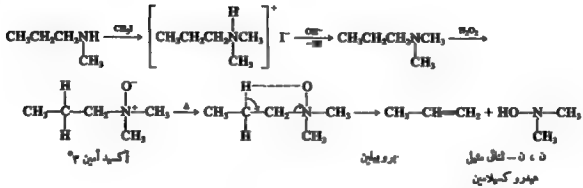
• (١) (A) أمين ثانوي لأنه يتفاعل مع مول واحد من CH_3I ، وبما أنه تم إزالة البروبين فإن C_9H_{17} قد تكون -أ- أوليفين ، وبالتالي (A) هو $(C_2H_5)_2N(CH_2)_3$.

(ب) يتفاعل (B) مع ٢ مول من CH_3I ، وهو بذلك أمين ثانوي ، ويوضح من تكون كل من C_2H_5 ، C_3H_7 على انفراد أن مجموعات الألكيل هي C_2H_5 ، C_3H_7 . والمركب (B) هو $(C_2H_5)_2NH(CH_2)_3$ حيث C_9H_{17} إما -أ- بروبيل وإما إيسوبروبيل .

مسألة ١٨ - ٧٧ لأكر الفطاحات والكواشف للصفة في تعيين تركيب ٤ - ميثيل بيردين بطريقة القيلة الاستوائية وإزالة هوفمان .



إزالة كوب لا كاسيد الأمينات ٣ :



وهذه الإزالة مس ويحتاج إلى درجة حرارة أقل من التفاعل الحراري للألزام المركب $[R_4N]^+ OH^-$

الفطاحات الحفلة للأمينات الأروماتية :

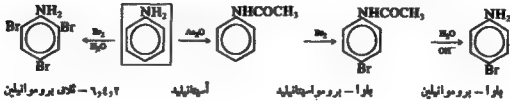
تزيد المجموعات $-NH_2$ ، $-NHR$ ، $-NR_2$ بقوة من نشاط حلقة البنزين تجاه الاستبدال النيكليويلى .

١ - المحلطة :

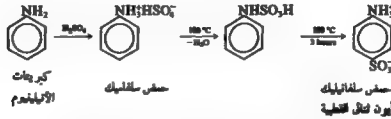
لإجراء المحلطة الأحادية يجب أستلة مجموعة الأمين NH_2 أولاً ، لأن هذه المجموعة



ذات قوة تشبيح عويصة (مسألة ١١ - أ - ب) .



٧ - المسألة :



مسألة ١٨ - ٧٨ كيف يستطيع التركيب ثنائي القطبية لأيون حمض السلفانيك أن يفسر ما يلي :

(أ) نقطة انصهاره المرتفعة ، (ب) عدم ذوبانه في الماء وفي اللبيات الضعيفة ، (ج) ذوبانه في محلول NaOH المائي ، (د) عدم ذوبانه في HCl المائي .

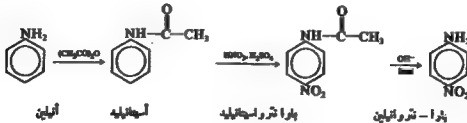
* (أ) حمض السلفانيك مثالي ، (ب) نقرأ طبيعته الأيونية ، فهو عدم الذوبان في اللبيات الضعيفة . وعدم ذوبانه في الماء يفسر نموذجياً بالنسبة للألاح ثنائية القطبية ، ولاتلويب كل الألاح في الماء، (ج) الأيون الحفص الضعيف NH_3^+ يتغل H^+ إلى OH^- ليكون ملحاً ذائباً هو $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (د) الأيون SO_3^- ضعيف القاعدية إلى حد لا يسمح له باستقبال H^+ من الأحماض القوية .

مسألة ١٨ - ٢٩ يوجد $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ حل حيث أيون ثنائي القطبية ، في حين لا يوجد $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ حل جله الحية ، فسر ذلك .

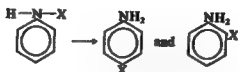
* المبررة COOH حشيتها أضعف بكثير من أن تغل H^+ إلى المبررة ضعيفة القاعدية NH_2 — للربطة بمجلة البنزين السالبة للإلكترونات . وتكون المبررة NH_2 — قاعدية بما فيه الكفاية لاستقبال H^+ من COOH عند ارتباطها بذرء كربون الفاتية .

٧ - التفسير :

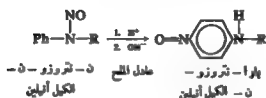
تجرى أسلة الأحيات أولاً وذلك لنح أكسيتها بحفص التريك ، ومنع تكون سبتيل ميتا في الأيون $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$



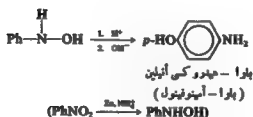
تعدل مفعلات $\text{N}-\text{X}$ للأليان :



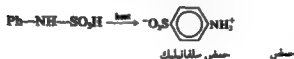
١ - كحل لفر - م ب Fischer-Hopp :



٧ - مركبات فليل هيدوكسيلات :

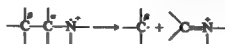


٣ - حفس سلفانيك



١٨ - الخواص الفيزيائية

تحدث ترددات امتداد $\text{N}-\text{H}$ واختناكات NH_2 في طيف الأشعة تحت الحمراء عند ٣٥٠٠ - ٣٥٠٠ سم^{-١} ، ١٦٥٠ - ١٦٤٠ سم^{-١} على الترتيب . وتظهر كل من الأمينات ^١ والأميدات غير السعيدة زوج من القمم في منطقة امتداد $\text{N}-\text{H}$ لكل من النهاية المتناقصة وغير المتناقصة . وفي طيف الرنين النووي المغناطيسي تقع إشارات بروتون $\text{N}-\text{H}$ في الأمينات في مدى واسع (٥ - ١) ، وعادة ما تكون عرضة جدا . أما إشارات بروتونات $\text{N}-\text{H}$ في الأميدات ، فتكون أكثر اتساعاً ، وتظهر عند ٥ - ٨ . ويظهر في طيف الكتلة للأمينات انكسار من نوع M^+ ، M^+ ، مثل الكحولات .

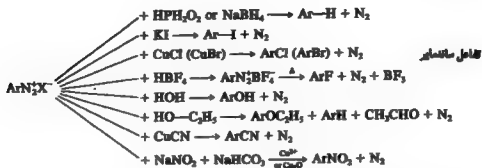


مسألة ١٨ - ٧٠ كيف تميز بين الأمينات ^١ ، ^٢ ، ^٣ باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ؟

* توجد حمزة امتداد $\text{N}-\text{H}$ للأمينات ^١ ، وحمزة امتداد $\text{N}-\text{H}$ واحدة للأمينات ^٢ ، في حين أن الأمينات ^٣ ليس لها حمزة امتداد .

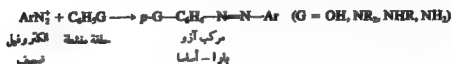
١٨ - تفاعلات أزيد أريل ديازونيوم

تفاعلات الأزيدات :

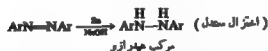


تفاعل سالامايير

الأزواج (G في AG مجموعة طاردة للإلكترونات)



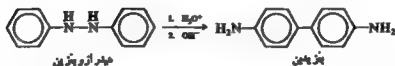
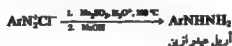
تعمل مركبات الأزو في تفاعلات الإغترال كما يلي :



ويمكن كذلك تحضير مركبات الهيدرازو كما يلي :

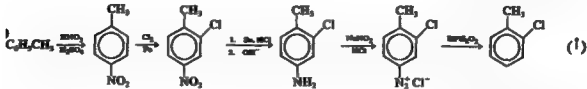


وتعمل مركبات ثنائي أزيد هيدرازو في تفاعل أليزيان

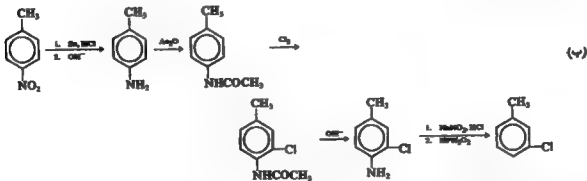
إغترال ArN₂⁺

مسألة ١٨-٣٩ كيف تحضير المركبات التالية من طريق أطيح الديازونيوم مستخدماً C_6H_5 أو $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ أو أي كاتيف لازم آخر . (أ) أودو - كلورو طولين ، (ب) ميثا - كلورو طولين ، (ج) ١,٣ - كلو بيرمو بنزين ،

(د) ميثا - برومو كلوروبنزين (أ) بارا - يودوكلورين ، (و) بارا - ثنائي ثروبنزين (ز) حنظل بارا - سيالوبنزين .
لا تكرر تحضير المركبات الوسيطة .

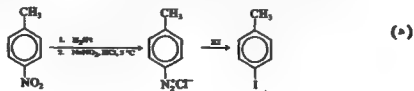
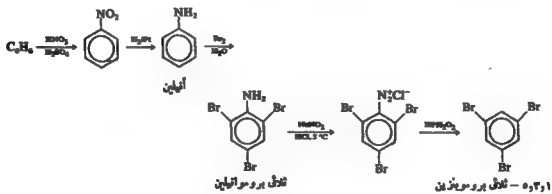


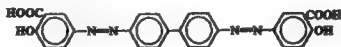
تستخدم مجموعة NO_2 لتفصل موضع الكلور ، كذلك تقوم هذه المجموعة بالتوجيه إلى موضع اللها بحيث يحدث الكلورة مع موضع أورثو فقط بالنسبة لمجموعة CH_3 .



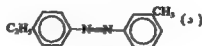
تستخدم مجموعة NH_2 — الموصلة لتوجيه الكلور إلى موضع أورثو بالنسبة لها ، وهو أيضاً يتا بالنسبة إلى مجموعة CH_3 ، ثم تزال هذه المجموعة بعد ذلك .

(ج) تم بروم الأنتراين الثلاثية مباشرة وبسرعة ، ثم تزال مجموعة NH_2



$$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}_2^+\text{X}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \quad (1)$$
$$\text{HOOC-C}_6\text{H}_3\text{(OH)} + \text{X}^-\text{N}_2^+\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{X}^- + \text{HO-C}_6\text{H}_3\text{(COOH)} \longrightarrow \quad (\psi)$$


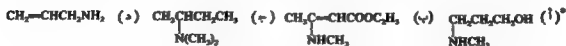
مسألة ١٨-٣٥ اكتب صيغة تركيبة لكل من (أ) ن، ن' - مثل بلوا - طوليل فيوريديا ، (ب) ٤,٣ - زابلين ، (ج) ن - مثل - بلوا - نغوزو انيلين ، (د) ٤ - أنيل ٣' - مثل آزوبينزين



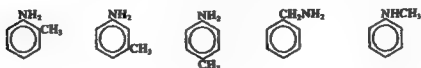
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (ا) اذكر أسماء كل من (ا) - ١٨
 $(\text{CH}_3)_2\text{CNHC}(\text{CH}_3)_3$ (د) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (د) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ (ز)

(۱) ۲-فیل - ۱- آمینو ایزان لو پھا - فیل ایل آمین ، (ب) میل ایل آمین ، (ج) ۳،۱ - ثانی آمینو پیرولان ،
(د) ۲- آمینو ایزانول ، (ه) ثانی (لاول) پیرول آمین .

مسألة ١٨- ٢٧ اذكر تركيب كل من (أ) ٣- (ن- شيل أمين) - ١- بروبانول ، (ب) أنيل ٣- (ن- ميثيل أمين) - ٢- پيرتومات ، (ج) ٢- (ن- ن- ثيل شيل أمين) پيرتان (د) أنيل أمين .



مسألة ١٨- ٢٨ اذكر تراكيب وأسماء خمسة أمينات سيبتا C_7H_9N ، وبكل منها حلقة بنزين واحدة .



د - شیل آلمان بنزل لین لوروی ، میا ، پارا ملو لین

مسألة ١٨ - ٣٩ اذكر الأسماء والصيغ التركيبية لخمسة مركبات حلقة صيتها الجزيئية C_4H_9N .



بيروليدين
أو إزاسيكليوبنتان
أو إزوليدين



ن-مethyl إزاسيكليوبنتان
أو ن-مethyl أزيدين



صس لوقواليس
٣,٤ - ثنائي ميثل أنيلين
أينين أو ٣,٤ - ثنائي
مethyl أنيريدين



ن-مethyl - ٢ - ميثل أنيريدين
(لا توجد إيسومرات صس لوقواليس
عند درجة حرارة الغرفة)

مسألة ١٨ - ٤٥ اذكر نواتج التفاعل في الحالات التالية :



أكريلونتريل



مسألة ١٨ - ٤٦ ما هي النواتج المتوقعة التي تتكون عند معالجة - برويل أمين بواسطة (أ) $PbSO_4Cl$ ؛ (ب) زيادة من $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ؛ (ج) كلوروبنزين ؛ (د) زيادة من CH_3I ؛ ثم Ag_2O ثم التسخين ؟

(أ) ن - (برويل) بنزين سلفوناميد $PbSO_4NHCH_2CH_2CH_3$ ؛ (ب) داي - - برويل أمينيوم كلوريد ؛ (ج) لا يحدث تفاعل ؛ (د) برويل وثلاث ميثل أمين .

مسألة ١٨ - ٤٧ قارن بين تفاعلات حمض النتروز HNO_2 مع : (أ) أنيلين (عند صفر °) ، (ب) ن - ميثل أنيلين ، (ج) ن ، ن - ثنائي ميثل أنيلين .

(أ) ملح ثنائي أزونيوم ذائب (ب) ن - ميثل - ن نيزو أنيلين (ج) يلو - نيزو - ن ، ن - ثنائي - ميثل أنيلين .

مسألة ١٨ - ٤٨ ما هو ناتج المبردة الحفزية لكل من (أ) أسيتون لو كزيم ، (ب) بروبان - ٢,١ - ثنائي ثريل ، (ج) بروبانال وميثل أمين ؟

(أ) إيسوبرويل أمين ، (ب) - ٥,١ - ثنائي أمين بنتان ، (ج) $CH_3CH_2CH=NCH_3$.

مسألة ١٨ - ٤٩ اذكر خطوات التفسيرات التالية :

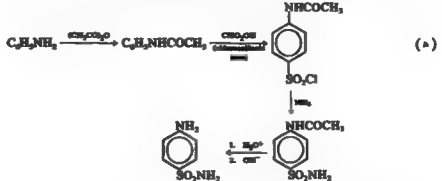
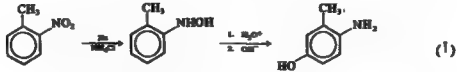
(أ) لوقو - نيزو أنيلين \leftarrow ٢ - ميثل - ٤ - هيدروكسي أنيلين

(ب) أنيل أمين \leftarrow ميثل أنيل أمين

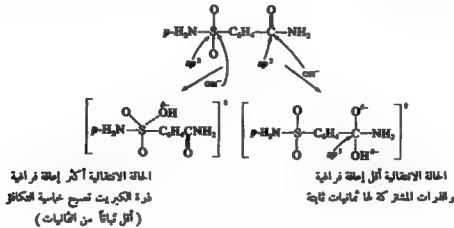
(ج) أنيل أمين \leftarrow ثنائي ميثل أنيل أمين

(د) - برويل كلوريد \leftarrow إيسوبرويل أمين

(هـ) أنيلين \leftarrow بارا - أمين بنزين سلفوناميد (سلفانيلاميد)



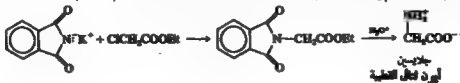
مسألة ١٨-٤٥ مجموعة السلفوناميد في المركب $\text{H}_3\text{NO}_2\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONH}_2$ أكثر مقاومة بكثير التحلل المائي من مجموعة الكاربوكسيد. فسر ذلك.



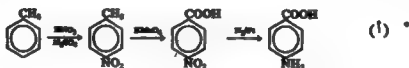
وتحل مجموعة الكاربوكسيد أيضاً من خلال الاسترات ويحتاج إلى ظروف أكثر شدة.

مسألة ١٨-٤٦ حفر حفص أمينواسيلاك (الجلاتين) بواسطة تخليق جابريل.

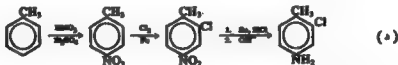
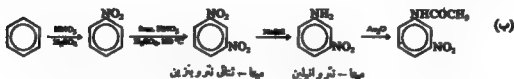
بما أن فاعلية البوتاسيوم يمكن أن يستغل بروتون من حفص كلورواسيلاك، فإنه يلزم استخدام إستر كلورواسيلاك الأميل.



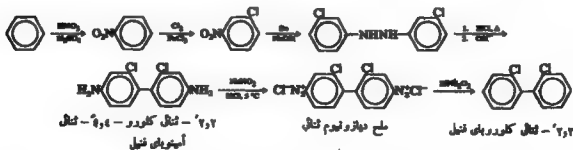
مسألة ١٨- ٤٧: اذكر خطوات تخليق المركبات التالية $C_6H_5CH_3$ ، $C_6H_5CH_2CH_3$ ، وأي مركب الهاليد يمكن توفره :
 (أ) حمض بارا- أمينوزويك ، (ب) ميثا- نرو استايليد ، (ج) ١- أمينو- ١- نيل إريوان ، (د) ٤- أمينو- ٧- كلورو طولوين .



تأكد السلسلة الجانوية عند وجود مجموعة مهبطة للشحنة (NO_2) مرتبطة بالحلقة بدلا من المجموعة للمهبط (NH_2) .



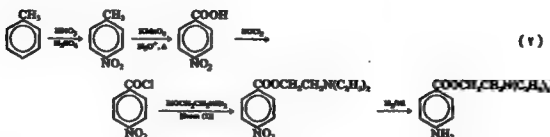
مسألة ١٨- ٤٨: استخدم تعديل البنزين لتخليق ٧,٢- ثنائي كلورو إيثانيل بنزين والكلواكس غير المتشعبة .



مسألة ١٨- ٤٩: استخدم لوروف أو بارا- ثروايل بنزين ، وأي كاشف غير عضوي لتخليق الأمورات المركب ثنائي كلورو إيثانيل بنزين . لا تكرر تغيير أي من النواتج الوسيطة .

تستخدم مجموعة NO_2 - لفعل أي موقع ثم تزال بالتتابع التالي $\text{H} \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{NO}_2$ ، أو تستخدم مصدراً هالوجين بالتتابع $\text{H} \rightarrow \text{N}_2^+ \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{NHAC}$ - التي ينتج أثيرا للوجه أثر مجموعة C_6H_5 .

المختبر: $\text{H}_3\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ أنظر مسألة ١٨ - ٥٣ (١).

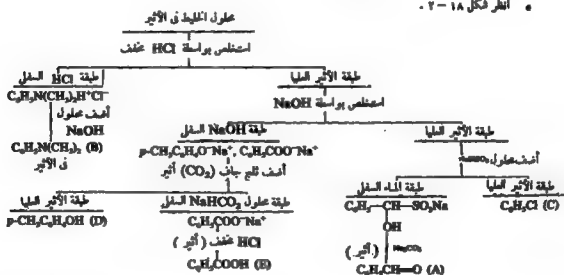


مسألة ١٨-٥٩ عرض أمين نشيط فوقياً سلسلة الاستعزالية وإزالة هوفمان ، وعند تعرض الألكين الناتج لسلسلة الفصل الأزرق ، تكون خليط متكون من الفورمالهيد والبيروتاتال . فما هو هذا الأمين ؟

• الألكين هو ١ - بنتين $\text{CH}_3=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) والأمين كيرال ١ ، $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. والاحتال الآخر هو $\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، وهو ليس كيرالاً .

مسألة ١٨-٥٧ ادرس خطياً بين التصل الكمي والإصعدة الكمية لخليط من المركبات التي لا تقبل اللهبان في الماء وهي البنزالدهيد (A) ون ، ن - ثنائي ميثيل أمين (B) ، وكلورو بنزين (C) ، وبلا - كريسول (D) ، وحسن بنزويك (E) .

• أنظر الشكل ١٨-٧ .

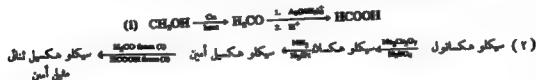
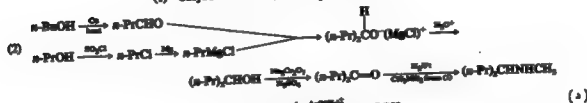
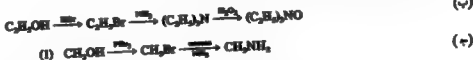
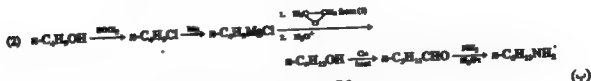
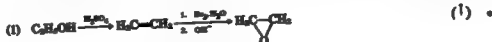


شكل ١٨-٧

• يتفاعل $\text{NaOH} + \text{CO}_2$ ليحل NaHCO_3 ، وفيها للروب الأساس الكبريتية وليس القهزولات .

مسألة ١٨-٥٨ كيف تحضر للمركبات التالية من الكحولات المحضرة حل أربع خوات من الكربون أو أقل ، ومن السيكلو هيكسانول ولي كواشف غير عضوية أو عضوية لازمة : (أ) - هكسيل أمين ، (ب) - ن - أكسيد ثلاثي إيثيل أمين ،

(ج) ٤- (ن - حل أمين) ميثان ، (د) سيكلو هكسيل ثلاث ميثيل أمين ، (هـ) سيكلو بنتيل أمين ، (و) حمض ٦-أمينو هيكسانويك .



(انظر ص ٢٨١ ، وكاف مسألة ١٨ - ١٧) (ج) .

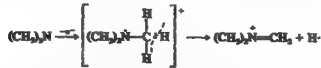
مسألة ١٨ - ٥٩ استخدم المعطيات بسيطة وسريعة يمكن إجراؤها في أنابيب اختبار لتعيين بين (١) $CH_3CONHC_2H_5$ ، (ب) $C_6H_5CONHC_2H_5$ ، (ج) $(CH_3)_2NCH_2OH$ ، (د) $CH_3CONHC_2H_5$ ، (هـ) $CH_3COC_6H_5NH_2$ ، (و) $CH_3CONHC_2H_5$.

(١) في وجود $NaOH$ المائية الساخنة ، $C_6H_5CONHC_2H_5$ هو الذي يطلق انتشاره فقط . (ب) يترسب كلوريد الفضة $AgCl$ من $C_6H_5NH_2Cl^-$ مع ثبات الفضة المائية . (ج) يتحول CrO_3 إلى Cr^{3+} انغمس اللون بواسطة $(CH_3)_2NCH_2OH$ ويصرف $(CH_3)_2N^+OH^-$ ككافئة قوية بالنسبة لحد الفس . (د) يذيب HCl الخفيف البارد $CH_3COC_6H_5NH_2$ ، الذي يحل كل ذلك المعطيات يحدد فوراً بموجب $NaOH$.

ويطلق الأمين D مجموعة CH_2CH_3 (٢٠ - ٢٩ - ٥٩) .



كما يطلق الأمين E ذرة هيدروجين (٥٨ - ١ - ٥٩) .



مثال ١٨ - ٩٤ : ما هو المركب $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ الذي يعطي طيف الرنين النووي المغناطيسي التالي :

$\delta = ٦,٥$ ، إشارة مفردة عريضة (ذرات هيدروجين) ، $\delta = ٧,٧$ رباعية (ذرات هيدروجين) ، $\delta = ١,٧$ ثلاثية (٣ ذرات هيدروجين) ؟

• نسبة التكامل وهي ٢ : ٢ : ٢ تدل على وجود سبع ذرات من الهيدروجين . وتنبأ كل من القيم $\delta = ٧,٧$ ، $\delta = ١,٧$ من مجموعة $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ، كما يتضح من انقسامها ، وتصل هذه المجموعة بمجموعة $\text{C}=\text{O}$ ، ويعتدل كل ذلك من قيمة $\delta = ٧,٧$ للذرات الهيدروجين للوجودة بمجموعة CH_3 . وتنبأ الإشارة المفردة مع $\delta = ٦,٥$ من ذرات هيدروجين أميد . والمركب هو بروباناميد $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$.

الفصل التاسع عشر

هاليدات الأريل

١٩ - ١ مقدمة

تسمى هاليدات الأريل حل ذرة هالوجين (X) حصة مباشرة بإحدى ذرات الكربون في حلقة البنزين ، ومثال ذلك كلورو بنزين C_6H_5Cl . والمركبات التي توجد بها X في السلسلة الجانبية مثل كلوريد البنزيل ($C_6H_5CH_2Cl$) تسمى هاليدات أرويل الكيل ، ولها خواص هاليدات الألكيل .

١٩ - ٢ تفاعلات هاليدات الأريل

هاليدات الأريل ، مثلها في ذلك مثل هاليدات الأليل $R_2C=CR \cdot X$ لا تدخل في تفاعلات الاستبدال النيوكليوفيلية تحت الظروف التي تتفاعل فيها هاليدات الألكيل . وتعتبر X حلقة التفاعل في الاستبدال الألكتروفييل وهي توجه إلى مواقع أورثو وبارا- (مسألة ١١-٧ (ج)) .

مسألة ١٩-١ اشرح السبب في أن مركبات بارا - ثنائي halo بنزين لها نقط انصهار أعلى وذوبانية أقل من أيسومرات الأورثو ولها .

• تكون نقطة انصهار أيسومر البارا أعلى وذوبانيته أقل من أيسومرات الأورثو ولها ، لأن أكثر تناسقاً وبذلك ينظم جيداً في الشبكة البلورية . ونتيجة لذلك تصبح القوى بين - الجزيئية أكبر .

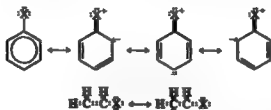
مسألة ١٩-٢ يستخدم تفاعل $AgNO_3$ الكحولية مع الهاليدات العضوية لتمييز التفاعل والتركيب . وضع ما إذا كانت المركبات المألوجينية التالية (١) تتفاعل بسهولة مع درجة حرارة الغرفة ، (٢) تتفاعل بسهولة مع التسخين فقط ، (٣) تكون عازلة حتى بالنسبة لشرائط الفضة الكحولية الساخنة :

(أ) بروموبنزين ، (ب) بروميد بوتيل ثلاثي ، (ج) كلوريد ٥- هكسيل ، (د) بروميد بنزيل ، (هـ) رابع كلوريد الكربون ، (و) كلوريد بوتيل ثلاثي ، (ز) يوديد ٥- هكسيل .

• كلما زاد ثابت R^+ ، زاد تفاعل RX . (أ) هاليداريل ، Ar^+ مع هاليدات (ب) RX ؛ R^+ ؛ R^+ ثابت (ج) RX ؛ R^+ ؛ R^+ غير ثابت ، يمكن تفاعله بطريقة S_N2 وببطء (د) . (د) هاليد بنزيل ؛ R^+ ثابت (١) . (١) $COCl_2$ ؛ غير ثابت بسبب تأثير ذرات الكلور الساحب للإلكترونات . وهناك كذلك إمالة فراغية كبيرة تجاه هجوم S_N2 (٢) . (٢) RX ؛ R^+ ؛ R^+ غير تام الثبات (٣) . (ز) بالرغم من أن RX ؛ R^+ كما في جزء (ج) ، إلا أن RI أكثر نشاطاً من RCI ، لأن AgI أقل ذوباناً من $AgCl$ (١) .

مسألة ١٩-٣ كيف يمكن نظرية الرنين أن تفسر التفاعل المتخفف لهاليدات الأريل وهاليدات الأليل ؟

يميز نشاطها المنخفض تجاه الاستبدال النيوكليوفيلي إلى (١) وجود بعض صفات الرابطة الثلاثية في رابطة C-X التي تجعلها تبدأ لتلك أنصر وأخرى ، (٢) وجود شحنة موجبة على X .



مسألة ١٩ - ٤ كيف يمكن لطول الرابطة وحجم الازدواج بالنسبة لروابط C-X أن تساهم في تحديد الترتيب على الرنين والمصنف بالتفاضل لحالات الأريل والفينيل ؟

• الروابط الثلاثية أنصر وأخرى من الروابط الأحادية بين نفس القوت . ويقال طول الرابطة C-Cl (pm ١٦٩) في كلوريد الأريل والفينيل من حيثها في أغلب كلوريدات الألكيل (pm ١٨٠) . والرابطة C-Cl رابطة قوية ، والفرق في السالية بين قوة الكربون (٢,٥) وقوة الكلور (٣,٥) يؤدي إلى أن يصبح لهذه الرابطة حجم ازدواج مقداره ٢,٥ - ٢,٠٢ D في كلوريدات الألكيل . ولكلوريدات الأريل والفينيل حجم ازدواج أقل مقداره ١,٧ D ، ١,٤ D حل اقترن ، وذلك بسبب التركيب الخاصة التي يكون فيها الكلور شحنة موجبة والكربون شحنة سالبة . وتساو هذه الشحنات مع بعضها وبذلك تقلل من قلبية الرابطة .

مسألة ١٩ - ٥ ما هو الماثرين الأثر (X) الذي يؤدي إلى لا مركزية الكثافة الإلكترونية وانتشارها على حلقة البنزين ؟

• كلما صغر حجم X ، قل طول الرابطة مع الكربون . ويكون تتأثر أوجهات م بالنسبة لروابط القصيرة أكثر تأثيراً (ارتباط م المدة) ما يؤدي إلى مزيد من لا مركزية الشحنة . وترتيب التأثير بالنسبة للمركزية بواسطة حجم ارتباط م المدة هو



١٩ - ٢ طرق تحضير هاليدات الأريل

١ - تلميع للبغرة بالاستبدال الإلكتروني (مسألة ١١ - ٢) .

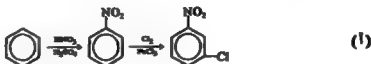
٢ - تلميع بالنسبائر لإنتاج الهاليدوم (ص ٤٠٩) .

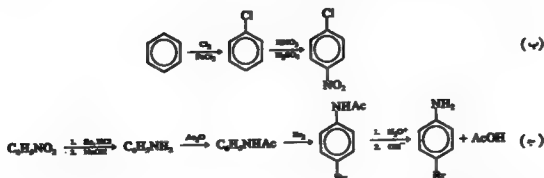
٣ - تلميع (التفاعل مع مفعف كالسيوم) (مسألة ١١ - ٢) .



تصغير ArF ، يستعمل ArTiF₃ مع BF₃

مسألة ١٩ - ٦ مبدئاً بالبنزين وضع خطوات تحضير كل من (أ) م - كلورو تروينين ، (ب) فلوا - كلورو تروينين ، (ج) فلوا - برومو أنيلين .



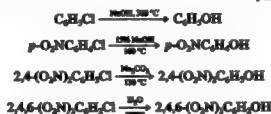


١٩ - الخواص الكيميائية

الاستبدال النيكليوفيل الأروماتي (ص ٢٢٨)

١ - ميكانيكية الاستبدال ثنائية الجزيء :

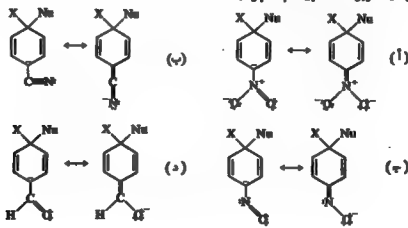
يجبر استبدال مجموعة تاركة جيدة من حلقة البنزين مثل أيون الهاليد (X^-) أكثر سهولة من استبدال H^- بواسطة النيكليوفيلات . ويساعد وجود المستبدلات الجالبة للإلكترونات مثل NO_2 ، CN في مواقع أورثو وبارا ، حل الاستبدال النيكليوفيل لمجموعة X في حالات الأريل . وكلما زاد عدد هذه المستبدلات في مواقع الأورثو والبارا ، زادت سرعة التفاعل والاحتياج إلى الظروف المكثفة .



مسألة ١٩ - ٧ أكتب صيغ الرنين التي تفسر آلية التخليط لاستبدال النيكليوفيل الأروماتي ثنائي الجزيء وفي كل صيغة لا مركزية الشحنة على الكربانيون الوسيط بواسطة مستبدلات البارا - التالية :



• تكتب فيما يلي تراكيب الرنين التي تتجلى حل شحنة سالبة على ذرة الكربون - بارا ، وذلك لتوضيح لامركزية الشحنة ، وانعكاسها من ذرة كربون الحلقة إلى استبدال البارا .

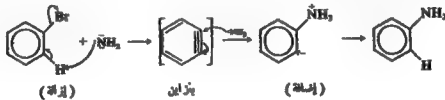


مسألة ١٩ - أ. قارن بين تفاعلات الاستبدال الألكتروفيلى والاستبدال النيوكليوفيل الأروماتية ثنائية الجزيء ، وبين تفاعلات S_N2 الأليفاتية على ضوء (أ) عدد الخطوات والحالات الانتقالية ، (ب) صفات المواد الفوعة .

(أ) الاستبدال الأروماتى الألكتروفيلى أو النيوكليوفيل ثنائى الجزيء ، يتم فى خطوتين وتكون الخطوة الأولى فيه بطيئة وعدة المراحل ، ثم تتبعا خطوة ثانية سريعة . أما تفاعلات S_N2 الأليفاتية فهي تتم فى خطوة واحدة فقط . وهناك حالتان انتقائيتان للاستبدال الأروماتى وحالة واحدة فقط للاستبدال الأليفاتى . (ب) تفاعلات S_N2 ليس لها وسط . وفى الاستبدال الألكتروفيلى الأروماتى يكون الوسط عبارة عن أيون كربونيوم (كربوكاتيون) ، فى حين يكون الوسط فى الاستبدال النيوكليوفيل حل جزيء - أيون .

٧ تفاعلات الإزاحة - الإضافة .

تتمثل حالات الأريل غير المنشطة فى تفاعلات استبدال مع اقترانه ناتقة لقوة مثل أيون الأميد NH_2^- ميكانيكية تعرف باسم ميكانيكية الإزاحة - الإضافة (بنزين benzene) .

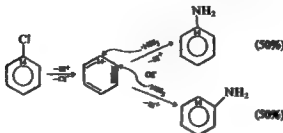
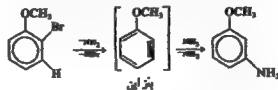


مسألة ١٩ - ٩ كيف يمكن للملاحظات التالية أن تساند ميكانيكية البنزين ؟ (أ) لا تفاعل المركبات التي تتضمن ذرة هيدروجين فى موضع الأورثو مثل ٦,٢ - ثنائى هيل كلورو بنزين . (ب) تفاعل ١,٢ - ثنائى ديوتريو بروموبنزين يعطيه أكثر من برومو بنزين . (ج) تفاعل أورثو - برومو أنيسول $CH_3OCH_2CH_2Br$ مع $NaNH_2/NH_3$ لتكوين صفا - أيل بنزين . (د) يحل كلورو بنزين الذي ترتبط فيه ذرة الكلور بذرة كربون ^{14}C ، حوال ٥٠٪ أنيلين يحصى حل مجموعة NH_2 مرتبطة بذرة ^{14}C ، ٥٠٪ أنيلين ترتبط فيه مجموعة NH_2 بذرة الكربون أورثو بالنسبة لذرة ^{14}C .

(أ) لا تحدث الإزاحة المباشرة 'vicinal elimination' فى غياب الهيدروجين أورثو لذرة الكلور .

(ب) يوضع تأثير التأثير الأول (مسألة ٧ - ٢٩ ج) أنه قد تم كسر دائرة هيدروجين فى الخطوة المحددة للمحل ، ويصحب ذلك مع الخطوة الأولى فى ميكانيكية البنزين ، وهي عدة المراحل .

(ج) لا يتصلب NH_2 إلى مهاجمة ذرة الكربون C^2 التي يتركها أيون البروم Br^- ، ولكنه يستطيع أن يفسد عند C^6 .



(د) .

التفاعل مع الكافرات :

١ - كوالف جريفيارد :

ArX أقل نشاطاً من RX في تكوين مركبات جريفيارد . ويستخدم ثرابعه ووليفردان ككليب لمركب $ArCl$.

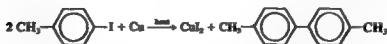
٢ - مركبات أوليل ليثيوم :



فعل ليثيوم

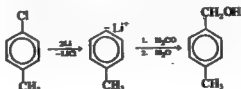
$ArLi$ أكثر نشاطاً من $ArHgX$ بسبب الزيادة في نسبة النسبة الأيونية في الرابطة بين الكبريتون والفلز .

٣ - تفاعل لولمان مع الفلكنس :

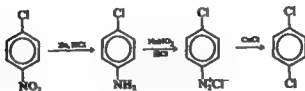


١٩٤ - ثنائي مثيل بنيل

مسألة ١٩ - ١٠ استخدم كوالف غير عضوية ولي مركب عضوي به ذرة كربون واحدة لتضيق (أ) كحول بنوا - بنيل بنزيل من بنوا - كلورو تولوين ، (ب) بنوا - ثنائي كلورو بنزين من بنوا كلورو تروبنزين .



• (أ)



(ب)

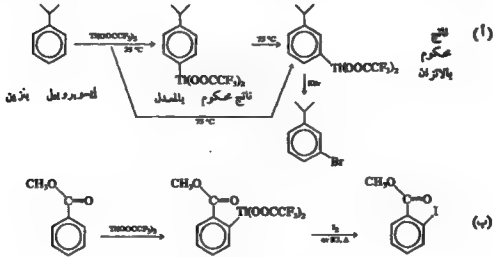
بمسائل اضافية

مسألة ١٩ - ١١ ما هي ذرة الكلور في ١,٢,٤ - ثلاث كلورو بنزين التي تتفاعل مع $^-\text{OCH}_2\text{COO}^-$ لتعطي ثنائي الأسترات .
 ١,٢,٤ - D ؟ أذكر تركيب ١,٢,٤ - D .

• ذرات الكلور سامة للألكتروليتات ، وهي تؤدي إلى تثبيط الخلقة تجاه الهجوم النيوكليوفيل . وتستبدل ذرة الكلور مع Cl^- لأنها في موضع أودرو وهاراً بالنسبة للفرق الكلور الأخرين .

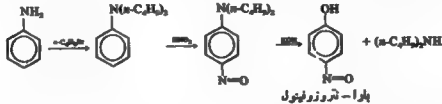


مسألة ١٩ - ١٢ استخدم طريقة الخلية (التفاعل مع مشتق الكالسيوم) لتحضير (أ) ميثا - برومو - إيبوسيرويل بنزين من $C_6H_5CHMe_2$ ، (ب) أودوفو - يودوبنزوات اللبيل من بنزوات اللبيل .



وبالرغم من أن مجموعة الإستر $COOCH_3$ (وكذلك $COOH$) مجموعة موجبة - ميثا ، إلا أن تفاعل الخلية يحدث في موضع الأودوفو . ويرجع ذلك إلى تكوين مركب معدن أولا بين $Ti(OOCCH_3)_3$ وفردة الأكسجين في مجموعة الكربويل $C=O$.

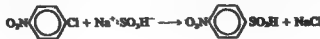
مسألة ١٩ - ١٢ تحضر ثلاث الكيل أمينات بتفاعل هالوا - نيتروزو - ن ، ن - ثلاث الكيل أمينات مع KOH المائية اذكر خطوات تحضير $(n-C_6H_5)_3NH$ من $(n-C_6H_5)_2Br$ ، $C_6H_5NH_2$ ، ثم صف تفاعل مركب النيتروزو مع KOH .



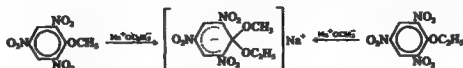
هذا تفاعل استبدال نيوكليوفيل أروماتي ثلاثي الجزيء ، تكون فيه مجموعة NO مستبدلا جاذباً للإلكترونات يساعد على تهيئة الكربينون بعدم مركزية الشحنة السالبة . (انظر مسألة ١٩ - ٧ (ج)) .

مسألة ١٩ - ١٤ قرر طرء الملاحظات : (أ) يتكون حمض هالوا - نيتروبنزين سلفونيك عند تفاعل هالوا - نيتروكلورو بنزين مع $NaHSO_3$ ، ولا يمكن تكوين حمض بنزين سلفونيك من الكلورو بنزين بهذا التفاعل . (ب) يحل $٦,٤,٢ - NaOCH_3$ ثلاث نيترو أميسول مع $NaOCH_3$ نفس الناتج الذي يحل $٦,٤,٢ - ثلاث نيترو فينيلول$ مع $NaOCH_3$.

(أ) يحدث الاستبدال النيوكليوفيل الأروماتي مع هالوا - نيترو كلورو بنزين وليس مع كلورو بنزين ، لأن مجموعة NO_2 تثبت الكربينون (مسألة ١٩ - ٧ (أ)) .



(ب) الناتج ملح صوديوم يتكون بإضافة الكوكسيد



مسألة ١٩ - ١٥ اصل أملاحاً من ١ لثقل إلى ٢ لثقل لتوضح التفاعلات التنحية للتركبات الآتية مع الكواشف الموصفة : (أ)
(ب) مع نترات النفضة الكحولية ؛ (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr}$ ، (II) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$ ، (I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ،
(ج) ميثا - ثيو كلورو بنزين ؛ (II) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ، (III) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ، مع سيانيد البوتاسيوم ؛ (ج) ميثا - ثيو كلورو بنزين
(I) ، ١،٢ - ثنائي ثيو كلورو بنزين (II) ، بارا - ثيو كلورو بنزين (III) مع سيانيد البوتاسيوم .

• أنظر جدول ١٩ - ١

جدول ١٩ - ١

III	II	I	
١ (فانيل)	٣ (بنزيل)	٢ (أرل)	(أ) تفاعل $S_{\text{N}}1$
١ (أرل)	٣ (بنزيل)	٢ (أرل)	(ب) تفاعل $S_{\text{N}}2$
٧ (بارا)	٣ (أورثو وبارا)	١ (ميثا)	(ج) استبدال نيوكليوفيل أرومات

مسألة ١٩ - ١٩ اذكر أسماء التفاعلات ، إن وجدت ، التي تتكون عند معالجة $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ بواسطة (أ) محلول ٥ % من NaOH المائي الساخن ، (ب) Mg في الأثير ، (ج) NH_3 ومسحوق النحاس ، (د) H_2SO_4 الممدد ، (هـ) FeCl_3 و Cl_2 ، (ز) Cu عند ٢٠٠ م .

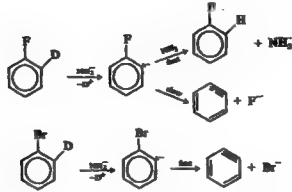
• (أ) لا يحدث تفاعل . (ب) بروميد فيل ممتص . (ج) لا يحدث تفاعل (د) أورثو وبارا - محلي بروموبنزين
ملفونيك . (هـ) أورثو وبارا - كلورو بروموبنزين . (و) لا يحدث تفاعل . (ز) فيل .

مسألة ١٩ - ١٧ تباً بناتج تفاعل $\text{C}_6\text{D}_5\text{Br}$ مع $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$

• ١،٢،٣،٤ - ديبي ديوتيريو أنيلين . تستبدل ذرة ديوتيريوم أورثو بديوم أورثو بديوم بارا بديومين من NH_3 .

مسألة ١٩ - ١٨ قد أن يخضع $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ للفترة قصيرة مع $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ ، لتعطي المادة الابتدائية المسترجعة
(غير الخطأ) حل بعض من $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$. ولا يتكون $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ من $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ تحت نفس الظروف . علل ذلك .

F^- مجموعة تاركة أمفيل بكمير من Br^-



مسألة ١٩-١٩ تعرف على المركبات من (A) إلى (D).

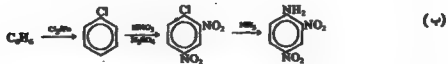


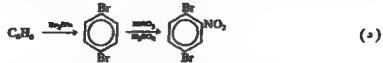
(A) طولوين ، (B) فلوا-طولوين ، (C) فلوا-طولوين ديازونيوم كلوريد ، (D) $HFBr_2$.

مسألة ١٩-٢٠ استنتج تركيب المركبات الأروماتية ذات الصيغة C_8H_7Cl التي تتأكسد لتصل (أ) مركبا أروماتيا لا يصير على المألوجين ، (ب) حالة أديل .

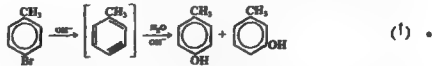
(أ) يجب أن تفصل ذرة الكلور بالسلسلة الجانبية ؛ كلوريد بنزيل . (ب) يجب أن تفصل ذرة الكلور بالحلقة ؛ كلورو طولوين .

مسألة ١٩-٢١ أذكر طرق تخليقية عملية للمركبات التالية مبتدئا بالبنزين أو الطولوين ولأي كاشف غير مضوى : (أ) فلوا-كلورو بنزال كلوريد ، (ب) ٤,٧ ثنائي نيتروبنزين ، (ج) ميتا-كلوروبنزو ثلاثي كلوريد ، (د) ٥,٧ ثنائي برومو نيتروبنزين .





مسألة ١٩ - ٢٢ حل المشاهدات التالية ، (أ) يحلّي تفاعل باروا - برومو طلوين مع NaOH عند درجات الحرارة العالية كيات متساوية من باروا وميتا - كريزول . (ب) يتكون ميهوكريون $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$ عندما يتفاعل مول واحد من كل من $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ، $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{K}^-$ مع K^+NH_2^- في التشار . (ج) يحضر ٤,٧ - ثنائي ثرو كلورو بنزين بنيرة $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ، ولكن لا يمكن عزله إذا قبل ناتج التفاعل بمحلول بيكرينات الصوديوم لإزالة الحفص .



(ب) البنزين المتكون من الكلورو بنزين هسيف الأيون : $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-$ ، ثم H^+ ليحلّي $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$.
(ج) الاستبدال النيوكليوفيل الكلور في المحلول التناحي ، يحلّي ٤,٧ - ثنائي ثرو فينيل .

الفصل العشرون

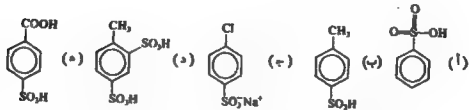
أحماض السلفونيك الأروماتية مركبات الكبريت العضوية

٢٠ - ١ مقدمة

تسمى أحماض السلفونيك الأروماتية كل مجموعة SO_2OH مرتبطة بالحلقة الأروماتية $\text{Ar}-\text{SO}_2\text{OH}$ أو $\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$ ، وهي تختلف عن الاسترات العضوية لحض الكبريتيك مثل كبريتات الفينيل الهيدروجينية $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{OSO}_3\text{H})$ التي ترتبط فيها إحدى ذرات كربون الحلقة بذرة أكسجين .

وتسمى أحماض السلفونيك ، بإضافة المقطع «حض السلفونيك» إلى بقية اسم المركب ، بالإضافة إلى الأعداد أو الكلمات لعدد ، وبارا ، وميتا للإشارة إلى موضع السبيلات في الحلقة . وتسمى تلك المجموعة SO_3H باسم مجموعة السلفو . وتذوب أحماض السلفونيك في الماء .

ملاحظة ٢٠ - ١ اذكر أسماء المركبات التالية :

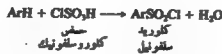


هـ (١) حمض بنزين سلفونيك . (ب) حمض بارا - تولوين سلفونيك . (ج) بارا - كلوروبنزين سلفونات الصوديوم . (د) حمض ١ - ميثيل - ٤ - بنزين ثنائي السلفونيك . (هـ) حمض بارا - سلفونيك (مجموعة الكبروكسيل لها الأولوية على مجموعة السلفونيك في التسمية) .

٢٠ - ٢ التخليق

١ - الطريقة الألكترونية للبافرة (مادة ١١ - ٢ (ج)) .

٢ - تكوين البافرة لكلوريدات السلفونيل :



ملاحظة ٢٠ - ٢ يمكن فصل واستعادة أحماض السلفونيك من مخلوط السلفنة (H_2SO_4) على حدة بإلاح الصوديوم بإضافة كربونات الكالسيوم ثم كربونات الصوديوم . ادرس خطفاً بين الخطوات .



٢ - أكسدة مركبات الكبريت :



٤ - الاستبدال النيوكلوفيل الأرومات :



٢٠ - ٢ الفواص الكيمائية

تفاعلات ذرات هيدروجين حلقة البنزين :

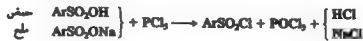
مجموعة السلفونيك SO_3H - الجاذبة للإلكترونات القوية ، تقلل من نقاط الخلطة بالنسبة للاستبدال الإلكتروليل وتوجه لوضع ميتا .

تفاعلات مجموعة السلفونيك

١ - حمض قوي (تستخدم كمحفز عضوي حائز)

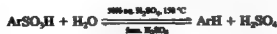
٢ - تفاعلات مجموعة الهيدروكسيل ($\text{ArSO}_3\text{—OH}$)

استرات وأميدات أملاح السلفونيك (ص ٤٣٥) يصعب تحضيرها مباشرة من أملاح السلفونيك وهي تقطر من كلوريدات السلفونيل .



٣ - استبدال مجموعة حمض السلفونيك :

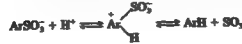
(أ) إزالة مجموعة السلفونيك "desulfonation" أو الاستبدال الإلكتروليل بواسطة H^+ .



(ب) الاستبدال النيوكلوفيل لمجموعة السلفونات



مسألة ٢٠-٢ : استخدم مبدأ الاتساق الميكروسكوبي لشرح ميكانيكية إزالة مجموعة السلفونيك



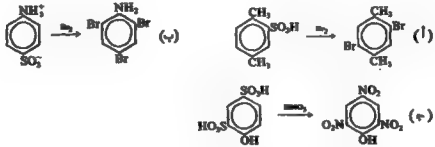
مسألة ٢٠-٤ : اشرح الملاحظات التالية :

(أ) حمض ١،٤ - ثنائي ميثيل - ٢ - بنزين سلفونيك + $\text{H}_2\text{O} + 2\text{HBr} \leftarrow$ ١،٤ ثنائي ميثيل - ٢،٤ - ثنائي برومو بنزين .

(ب) حمض سلفاتيليك (حمض بارا - أمينو بنزين سلفونيك) + $3\text{HBr} \leftarrow$ ١،٤،٢ - ثلاث برومو أنيلين

(ج) حمض ٤ - هيدروكسي - ٢،٤ - بنزين ثنائي سلفونيك + $\text{HNO}_3 \leftarrow$ ١،٤،٢ - ثلاث نيترو بنول .

• جميع تلك الملاحظات عبارة عن استبدال الكتروليل لمجموعة SO_3H على هيئة SO_3^- ، H^+ من المركبات المعوية على مجموعة NH_2 .



مسألة ٢٠-٥ : تلب الملاحظة عمليات التبرؤ والملمبة في أنها استبدال الكتروليل ، ولكنها تختلف عنها في أنها العكسية كما أن لها تأثير الطير وهو تأثير كينائي أول متوسط . وضح ذلك برسم منحنيات الاتكالي (H^+) ضد مكونات الضامل .

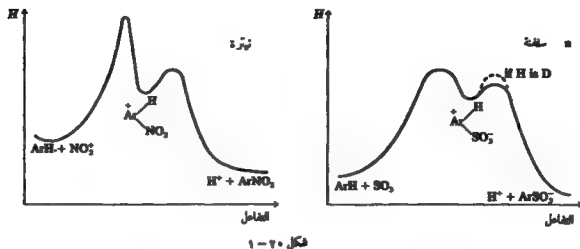
• في عملية التبرؤ (وفي غيرهما من الاستبدال الكتروليلية غير الاتكالية) تكون الحالة الاتكالية (TS) الضامل



ومع هذا فقد H^+ تكون لما ΔH^\ddagger أصغر بكثير من ΔH^\ddagger لتلك الاتكالية الضامل التي يتم فيه فقد NO_2 . أما في حالة التبرؤ فإن ΔH^\ddagger منه SO_3 من

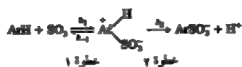


لا يزيد كثيراً على ΔH^\ddagger التبرؤ من فقد H^+ .



شكل ٢٠-١

وعلى ضوء ثوابت المعدل النوعية



تكون k_2 مساوية تقريباً للقيمة k_{-1} (بالنسبة للنيترة $k_2 \gg k_{-1}$). وبناءً على ذلك يستطيع الوسيط في عملية السلفنة أن ينجح في كلا الاتجاهين بنفس السهولة ، وتصبح السلفنة انعكاسية . وبالإضافة إلى ذلك ، بما أن معدل الخطوة (٢) يقرر على المعدل الكلي ، فإن استبدال الهيدروجين بالديوتيريوم D يقلل من المعدل لأن ΔH^\ddagger للخطوة D^+ من



يكون أعلى من ΔH^\ddagger للخطوة H^+ من الوسيط الحامل لبروتون . ونتيجة لذلك يكون هناك تأثير متوازن للتغير الأول .

٢٠ - ٤ مشتقات المصنعي السلفونيك الأروماتية

تفاعل كلوريدات السلفونيل (ص ٤٠٤ ، ٤٢٢ ، ٤٢٣) بطريقة مائلة لكلوريدات الأسيل وإن كانت أقل منها نشاطاً . وتكون الإسترات السلفونية ArSO_2OAr أو ArSO_2OR من الكحولات والفينولات في حين تتفاعل الشاندر والأمينات $1^\circ, 2^\circ$ لتصل إلى أميدات (تفاعل مطروح مسأله ١٨ - ٢٠) . وتستخدم الفلزات أو الأمينات 3° لمعادلة الحامض .

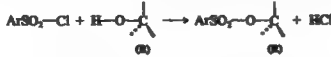
وعند اختزال كلوريدات السلفونيل بواسطة Zn وحامض ، تتكون أمينات السلفونيك في أول الأمر ثم الكبريتولات .



وتلعب كل من $\text{ArSO}_2\text{OR}'$ ، $\text{RSO}_2\text{OR}'$ ، R_2N ، S_2N في أنها تفاعل بصورة جيدة في تفاعلات



ويمكن تحضير استرات السلفونات من الكحولات النشطة ضعيفاً دون حدوث انقلاب في حية ذرة الكربون الكيرالية للكربونول . والسبب في ذلك أن التفاعل يتضمن كسر رابطة O—H في الكحول



٢٠ - مقارنة بين كيمياء حمض السلفونيك وحمض الكربوكسيليك

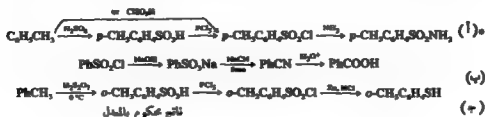
الكربوكسيليك	السلفونيك	الاختلاف
RCO_2H	ArSO_3H	١ - قوى الحامض
متوسط	قوى	٢ - تكوين المشقات
جائز	غير جائز (ArSO_2Cl)	
$\text{R}'\text{COOR}$	ArSO_2OR	الاسترات
من $\text{R}'\text{COCl}$ أو $\text{R}'\text{COOH}$	من ArSO_2Cl	١ - الضعيف
$\text{R}'\text{CO}^{18}\text{OH} + \text{ROH}$	$\text{R}^{18}\text{OH} + \text{ArSO}_3\text{H}$	٢ - الفصل بواسطة H_2^{18}O
كسر رابطة O—أسيل .	كسر رابطة O—أكسيل	٣ - التفاعل مع النيوكلوفيلات
عند كربون مجموعة الأسيل مع الاحتفاظ	عند كربون مجموعة	
وأحياناً تتحول R إلى ريس . الوسيط	الأكسيل مع الانقلاب	
فهم وبه ثمانية		
RCOCl	ArSO_2Cl	كلوريدات أسيل
مصرع مع الماء	جلي	تكوين الأحماس والسترات
ArCOCl يحتاج إلى قاعدة .	يحتاج إلى قاعدة	والأميدات
RCONH_2	ArSO_2NH_2	الأميدات
بالأحماس أو بالقاعدة ، سريع	بالأحماس قط ، جلي	١ - الفصل للملح
سريع	جلي	٢ - التكون من هاليدات الأسيل
لا تكون ملحاً .	تكون ملح مع OH^-	٣ - حسية H على التروحين

مسألة ٢٠-٩ : لذكر النتائج التي يتكون عن معالجة PhSO_2Cl بكل من (أ) فينول (ب) أنيلين ، (ج) الماء ، (د) زياداً من Cl^- ، Zn .

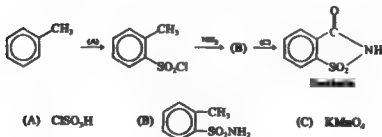
١) فيل بنزين سلفونات PhSO_2OPh ، (ب) ن- فيل بنزين سلفوناميد ، PhSO_2NHPh

٢) حمض بنزين سلفونيك PhSO_3H ، (د) ثيوفينول $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$.

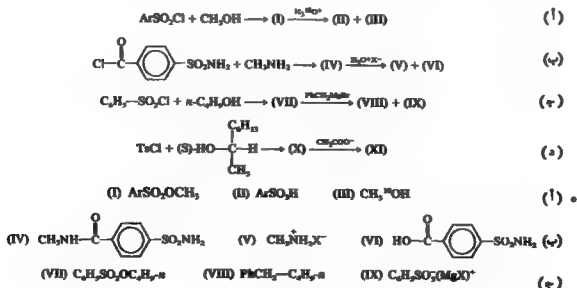
مسألة ٧٠-٧١ كيف تفسر (١) توبيلاميد (توبيل = $\text{Ts} = \text{Tosyl} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{—}$ من الطولوين ،
(ب) PhCOOH من PhSO_2Cl ، (ج) أورثر-ثيل-ثيوفينول من الطولوين .

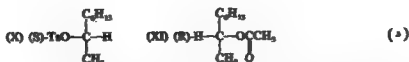


مسألة ٧٠-٧١ أكتب تركيب كل من المركبات من (A) إلى (C) في تحفيز السكرين .

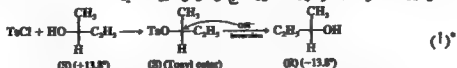


مسألة ٧٠-٧١ أكتب صيغاً تركيبية للمركبات النضوية من (I) إلى (XI) ثم وضع الأسماء الفراغية لكل من (X) ، (XI) .
(استخدم Ts بدلاً من مجموعة التوبيل) .





مسألة ٢٠-١٥ (أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ - (S) الكاوي في دوران فوق + 13.8° ، تمت ملاحظته مع كلوريد التوتيل ثم عرض الناتج لسليمة الصبغ . (ب) حوالت تلك حبة أخرى من هذا الكحول بـكلوريد البنزيل ، ثم حل الناتج مائياً بواسطة قاعدة . ما هو دوران الكحول الكاوي الناتج من كل من طين التفلين ؟



(ب) + 13.8° . التفاعل مع كلوريد البنزيل لا يسبب أي تغير في ايجابية القرائية حول ذرة الكربون الكبيرة في الكحول ويحدث التصلب المائي لمركب Ph COOR هجومه بصورة الكربونيل مع الاحتفاظ ببيئة الكحول .

مسألة ٢٠-١١ على تفاعل (R) - توتيل استر لكحول الفنا - فنا. أثيل $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHMeOTs})$ مع حمض الأسجيك خليطاً من (S) - أسجيك والأجيكات الراسمية . فسر ذلك .

• تبين نواتج الانقلاب والتحول الرئيسي أن التفاعل لقد سار $\text{S}_{\text{N}}1$. ويصبر سار $\text{S}_{\text{N}}2$ مكناً لأن الكحول على الأيون البنزيل $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2^+$ الثابت

مسألة ٢٠-١٧ ما هي التفاعلات التي كتبت أن $\text{Ar SO}_3\text{H}$ جها رابطة C-S بدلاً من رابطة C-O ؟
• استبدال $\text{Ar SO}_3\text{H}$ إلى الثيوفينولات (Ar SH) التي يمكن إعادة أكسدةها إلى $\text{Ar SO}_3\text{H}$ مرة أخرى .

مسألة ٢٠-١٢ ما هو ناتج الخلطة الأحادية لكل من (أ) طولوين حدة 100° ، (ب) تروپنزين (ج) بارا - تروپنول ، (د) ميثا - ثنائي ميل بنزين (ميثا - زاباين) ؟

(أ) 1° - حمض بارا - طولوين سلفونيك . (ب) حمض ميثا - تروپنزين سلفونيك . (ج) حمض ٢- ميثوكسي - ٥ - تروپنزين سلفونيك . (د) حمض ٢- ثنائي ميل بنزين سلفونيك .

مسألة ٢٠-١٤ اذكر ناتج تفاعل PhSO_3H مع كل من (أ) NaOH للأي ، (ب) المبرر مع NaOH ، (ج) SOCl_2 ، (د) CH_3OH ، (هـ) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$.

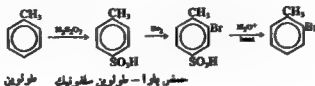
(أ) 1° ، $\text{PhSO}_3^-\text{Na}^+$ ، (ب) PhO^-Na^+ ، (ج) PhSO_2Cl ، (د) لا يحدث تفاعل ، (هـ) حمض ميثا - تروپنزين سلفونيك .

مسألة ٢٠-١٥ اذكر أسماء كل من (أ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ، (ب) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ ، (ج) $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$.

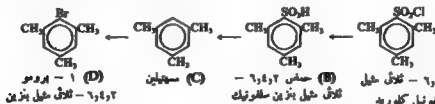
(أ) 1° - ميل بنزين سلفونات (بنزين سلفونات الكليل) . (ب) بنزين سلفوناميد . (ج) بارا - برومو بنزين سلفونيل كلوريد (كلوريد بروسل brosyl chloride) .

مسألة ٢٠-١٦ كيف تحضر أودوف - برومو طولوين من الطولوين دون استخدام البرومة المباشرة (التي تعطى كمية كبيرة من أيسومر البارافير المرغوب فيه) .

• استخدام SO_3H - لتصلب موضع البارافير ثم تقطع منها بسهولة إزالة الخلطة .



مسألة ٢٠-١٧ تعرف على المركب $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ (A) و كلاك على مركبات (B) ، (C) ، (D) في التفاعل التالي :



- يغير التفاعل السريع لمركب (A) مع AgNO_3 إلى وجود ذرة كلور نشطة ، ويحصل وجودها على هيئة مجموعة $-\text{SO}_2\text{Cl}$.
ومن الممكن أن يكون المركب (B) الذي يذوب في الماء ، سلفونيك المقابل الذي يفقد مجموعة السلفونيك ليصل (C) .
والأيسر الوحيد لمركب (C) الذي يصل مشتقاً أحادي البروم هو السلفونيك (٦,٤,٢ - ثلاث ميثيل بنزين) .

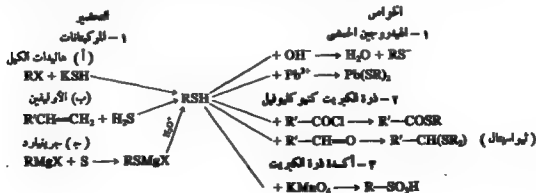
مسألة ٢٠-١٨ كيف نحضر (١) - بارا - أميل ثيوفينول من البنزين ، (ب) أوفو ميثل - أنيسول من الطولوين .



٢٠ - ٦ موجهل المركبات الكبريت الثيوفينية

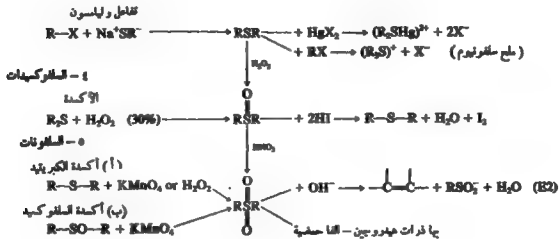
بعض التسلسلات المتطابقة لمركبات الكبريت النشطة مثل الثيوفينولات أو المركبات (RSH) والثيوفينات (RSR) والثيوفينات (RCHS) والثيوفينات (R₂CS) وأحادي الثيوفينولات (RCSSH ، R₂CSOH) وثلاث الكبريتات (RSSR) تعتبر أحياناً كبريتية لمركبات الأكسجين .

ويختلف الأكسجين ، يوجد الكبريت في حالات أكسدة موجبة . وذلك نجد هناك تسلسلات متطابقة أخرى مثل السلفونيكات (R₂SO) ، والسلفونات (R₂SO₂) وأحادي السلفونيك (RSO₂H) ، والتي لا توجد لها مشابهاً أكسجينية .

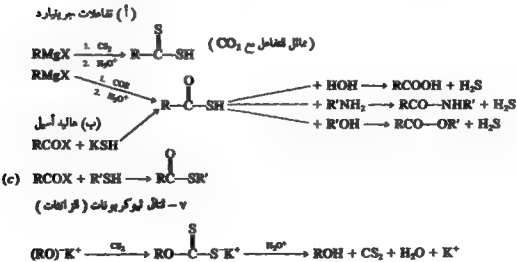


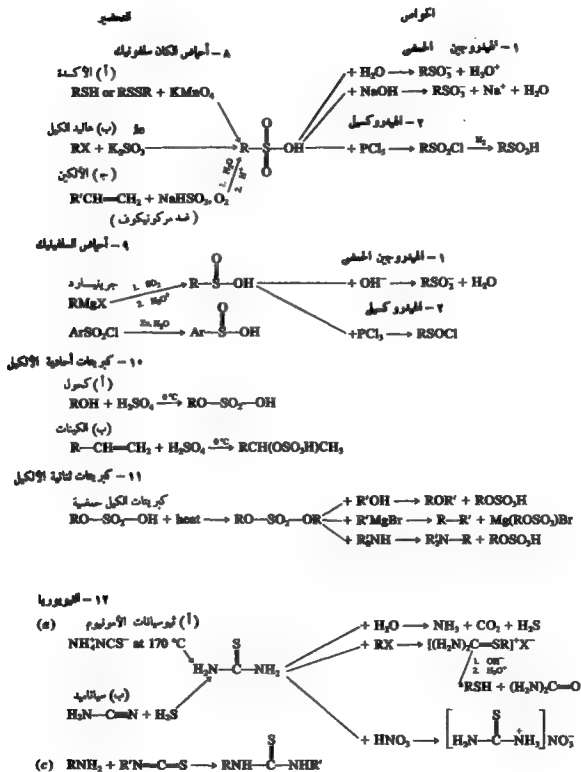


٧ - الكبريتات



٦ - أملاح الكبريتات والكبريتات





مسائل إضافية

مسألة ٢٠-١٩ اذكر صيغة تركيبة لكل من (أ) تروزال (٢,٢ - ثنائي (أثيل سلفونيل) بندان) ، (ب) ثيل ثنائي أثيل مركبات ، (ج) مضاد الفريزات البريلاني British Anti - Lewin (٢,٢ - ثنائي - مركبو - ١ - بروبانول) ، (د) أثيل ثيوسينات (٥) أثيل سلفونات البوتانسيوم .



مسألة ٢٠-١٠ وضع تركيب المركبات المشار إليها بعلامة (؟) ليا على :



مسألة ٢٠-١١ للمذا كانت : (أ) مركبات المركبان أكثر حسية ($E_R \approx 10^{-11}$) من الكحولات ($E_R \approx 10^{-13}$) ؟ (ب) مركبات المركبان والثيرات أكثر نيوكليوفيلية من الكحولات والثيرات ؟

(أ) هناك روابط هيدروجينية أكثر وأقوى في الكحولات ، وهي تسبب ضعف الحسية ، كذلك تكون الشحنة في القواعد القوية RO^- ، RS^- أكثر انتشاراً على ذرة الكبريت ذات الحجم الأكبر ، مما يعمل RS^- القاعدة الأضعف ، و RSH والحض الأقوى (مسألة ٢-٢٩) . (ب) ذرة الكبريت الأكبر حجماً ، تصبح قطبية بسهولة أكثر من ذرة الأكسجين ذات الحجم الأصغر وتكون ذرة الكبريت بذلك أكثر نيوكليوفيلية ، ومثال ذلك RSR ، RSH يشترك كل منهما في تفاعلات $\text{S}_{\text{N}}2$ بسهولة أكبر مما تفعل مركبات الأكسجين المقابلة لها . تذكر أن النيوكليوفيلية تزيد كذلك بين أيونات المالحات كلما زاد الحجم كما يلي : $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$

مسألة ٢٠-١٧ كل من السلفوكسيدات وأملاح السلفونيم التي تتخلف فيها مجموعات R ، Ar ، وكذلك استرات السلفينات sulfinate esters ، تقبل الحل إلى أيوسيرات ضوئية . اشرح ذلك .

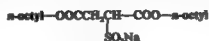
* هذه الجزئيات كبريتية ، وهي بخلاف الأمينات الكبريتية ، ليس لانتاثيراتها القدرة على التحول السريع ليا بينها .



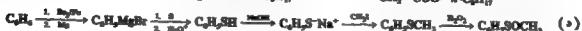
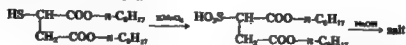
مسألة ٢٠-٢٢ يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب RSH حزمة امتداد S-H ضعيفة عند حوالي ٢٩٠٠ سم^{-١} ، ولا تحدث لها إزاحة ملحوظة بزيادة التركيز ، أو بتغير طبيعة المذيب . اشرح الاختلاف في السلوك بين كل من رابطتي O-H ، S-H

* رابطة S-H أضعف من رابطة O-H ، وهي بذلك تنحصر عند تردد أقل . وقد يوجد هناك قليل من الروابط الهيدروجينية ، أو قد لا توجد على الإطلاق ، في S-H ، وهي بخلاف رابطة O-H ، لا تحدث لحدوث تردد انحصارها إزاحة محسوسة بالتحليل .

مسألة ٧٤-٧٥ كيف نحضر (١) غاز الخردل $((\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S})$ 'mustard gas' من الإيثانين ، (ب) ذ- (١-بروبيل) - ١- بروبان سلفوناميد من $n\text{-PrBr}$ (ج) ثنائي - س- - أولكيل سلفوسكينات الصوديوم ،



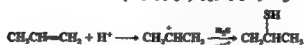
(المضاف أهرسول) من أميدريد ماليك وكحول - س- - أولكيل ، (د) $\text{C}_6\text{H}_5\text{SOCH}_3$ من البنزين ، وحاليدات الكلور .



مسألة ٧٥-٧٦ اشرح ميكانيكية كل على :



(١)° الإنعاش المسجلة بالمحلول في ميكانيكية أهرية (مركوب كوف)



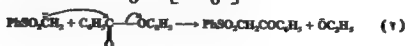
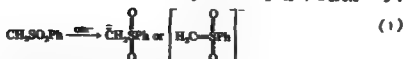
أما التفاعل المسجل بفوق الأكسيد أو بالفسفور ، فله ميكانيكية التفاعل الحر (مضادة لركوب كوف) .



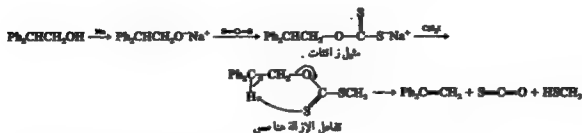
(ب) هذا التفاعل مشابه لتفاعل كلارين وثقب المجموعة



مجموعة الكبريتيل في أنها تزيد من حسية هيدروجين - هالفا .



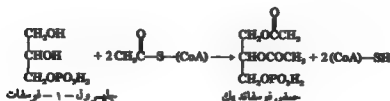
مسألة ٢٠-٢٩ تتبدل الكحولات مثل $\text{Ph}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$ عند معالجتها بالحض و يمكن نزع الماء منها بتسخين قليل زائلات المحترقة منها (تفاعل لافو جافيه) (Tschuganov reaction) ، ويرى تفاعل التسخين الحراري خلال حالة انتقالية سطحية . وضع الخطوات الأساسية مستخدماً $\text{Ph}_3\text{CHCH}_2\text{OH}$.



مسألة ٢٠-٢٧ بما أن المركب $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ ثنائي الصل (مسألة ٧-٢٦) فإن التفاعل مع CH_3I يمكن أن يطي $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ أو $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ (أ) ما هو نوع التفاعل الممكن استخدامه التمييز بين هذين التفسيرين ؟ (ب) استخدم الإجابة في مسألة ٢٠-٢١ (ب) لاعتبار النتائج القوية تقريباً .

(أ) استخدم طيف الرنين النووي للتفسير . جميع ذرات الهيدروجين في المركب $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ متكافئة وتكافؤ واحدة . لاحظ أن S^{2-} بها عدد زوجي من البروتونات والنيوترونات وهذا لا يكون لها اتصال دائم من الحركة المزدوجة النووية . أما المركب $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$ فيحتوي على نوعين مختلفين من ذرات الهيدروجين وهذا متشابه له فحين . (ب) بما أن ذرة الكبريت عبارة عن ثيوكربونيل أفضل من الأكسجين فإن المركب الرباعي هو $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{CH}_3$

مسألة ٢٠-٢٨ تتحول الكحوليات في الخلايا الحية إلى استر الاسيتات (تم أسقطها) بواسطة استر الهيدرو $\text{CH}_3\text{COS}-(\text{CoA})$ ، مساعد الأترج A ، و Coenzyme A . وترمز 'CoA' إلى تركيب شديد التعيد . وضع هذا التفاعل مستخدماً جليسرول-١-فوسفات .



مسألة ٢٠-٢٩ يتضمن التخليق الحيوي biosynthesis للأحماض الدهنية استخدام مساعد الأترج A . والخطوات المتفرقة هي (١) إدخال مجموعة الكربوكسيل بواسطة CO_2 في أسيتيل مساعد الأترج A ، $\text{CH}_3\text{COS}-(\text{CoA})$ (٢) تكثيف ثيومالونيل (CoA) الناتجة مع أسيتيل مساعد الأترج A ؛ (٣) إزالة مجموعة الكربوكسيل من أسيتيل ثيومالونيل (CoA) الناتج ؛

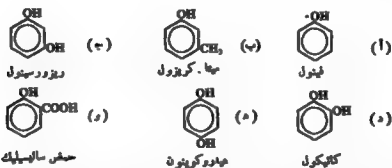
الفصل الحادي والعشرون

الأسئلة

٢١ - ١ مقابلة

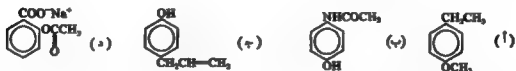
تشابه الكحولات (ArOH) والكحولات (ROH) في خواصها ، ولكنها تختلف بدرجة كالتية حتى أنه يمكن اعتبار الكحولات سلسلة متطابقة متصلة.

مسألة ٢١-١ أذكر أسماء التقنيات العالية بنظام UPAC :



١٠ (ا) هيدروكسى بنزين . (ب) ميٽا - هيدروكسى طولوين . (ج) ٣,١ - ٢ نئال هيدروكسى بنزين . (د) ٢,١ - نئال هيدروكسى بنزين . (ه) ٤,١ - نئال هيدروكسى بنزين (و) حصن لوروي - هيدروكسى بنزين يله .

مسألة ٢١ - ٢ : أذكر أسماء المركبات التالية :



٥ (أ) بارا - ميروكي ائيل بنزين . (ب) بارا - ميروكي اسيتاليد . (ج) بارا - ائيل فنول . (د) اسيتيل ساليسيلات
الصوديوم (ملح الصوديوم للاسبرين) .

مسألة ٢٦-٣ أكتب صيغاً تركيحية لكل من (أ) إيرا - كيريزول ، (ب) ٢-ترو - ٤ - برومو فنيول
(ج) ٤-١-٥ - مكيكل ريزوزينول ، (د) أنيل سالييلات .





(ب) رابطة عتدو جیاتیہ سم المادہ



(ا) رابطة عتدو جیاتیہ بن - جیاتیہ

٢٥٥ **قوله** الرابطة اليهودية الفاعل - جزئية إلى تكوين حلقة حامية في بعض القبولات المتبدلة في موضع الأورف، ويرد في ذلك إلى منع تكوين رابطة يهودية مع الماء وإلى التقليل من قدرتها على التوحيات. ونظراً لأن خاصية، الخفية، وتقليل من التجاذب الناتج من الرابطة اليهودية بين - الخفية، فإن درجة التباين تصبح أقل.



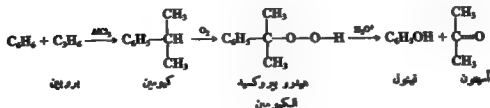
الطرق الصناعية :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{NaOH} \xrightarrow[200^\circ\text{C}]{200\text{ atm}} \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$$

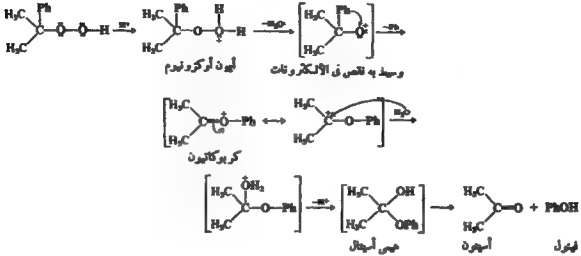
کلورو بنزین فینوکیڈ فینول

صوفیوم

٧- من قبلو بروكه الكومين :



مسألة ٧١-٧٢ : أذكر آلية تفاعل هيدروبيروكسيد الكيومين المعجل بالمحس ، تفصيل تكون وسيط يحضر حل ذرة أكسجين كما تفصل في الألكترونيات (حل R^+) .



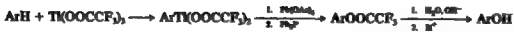
قد يكون تفاعل جسرته الفينيل Ph مترافعا مع فقد للـ .

٧- صير أسطح أوليل سلفونات مع الفلويات (ص ١٢٢)

الفرق للمصلي :

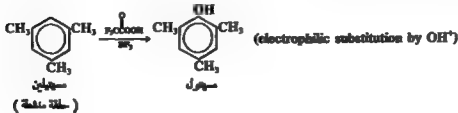
١- تفاعل أسطح الفينولونوم (قسم ١٨ - ٥)

٧- من طرف الفلية :



٧- الاستبدال التوكليول الأروماتى فاليات الفرو أول (مسألة ١٩ - ٧) .

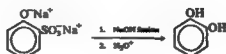
٤- أكيدة الخلقة :



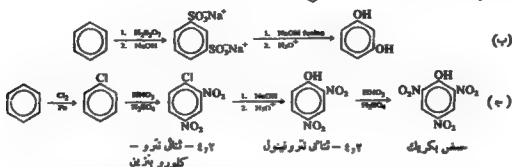
مسألة ٢١ - ٧ اذكر التفاعلات والكواشف اللازمة لتحضير الصناعات المركبات التالية من البنزين والكواشف غير العضوية : (أ) كاتيكول ، (ب) ريزورسينول ، (ج) حمض بكريك (٦,٤,٢ - ثلاث ثرونيول) .



(أ)



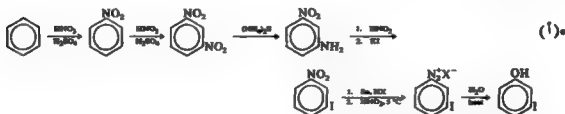
(ب)



(ج)

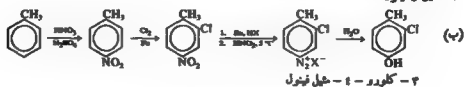
وتجدي الفكرة المباشرة للفينول إلى الأكمدة التزايدة وإلى إيثلاف المادة ، لأن حمض التريك عامل مؤكسدة قوي ، كما أن مجموعة OH تعمل على تليط الخلطة .

مسألة ٢١ - ٨ اذكر طرق صناعية عملية لتخليق الفينولات التالية من البنزين أو التولوين ولي مركبات غير عضوية أو أليفاتية : (أ) ميثا - يودو فينول ، (ب) ٢ - كلورو - ٤ - شيل فينول (ج) ٢ - برومو - ٤ - شيل فينول ، (د) بارا - كلورو فينول .

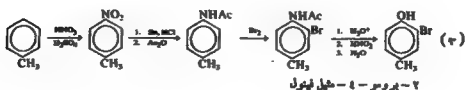


(أ)

ميثا - يودو فينول



(ب)



(ج)



٢١ - ٢ الفواصل الكيميائية

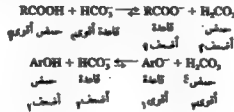
تفاعلات هيدروجين مجموعة الهيدروكسيل

١ - الحمضية :

الفينولات أحماض ضعيفة ($pK_a = 10$) وهي تكون أملاحاً مع NaOH ولكنها لا تتفاعل مع يكترونيات الصوديوم المائية .

مسألة ٢١ - ٩ لماذا يذيب محلول NaHCO_3 المالئ الأحماض RCOOH ، ولا يذيب الفينولات PhOH ؟

* الناتج في المائتين عبارة عن حمض الكربونيك ($pK_a = 6$) وهو حمض أقوى من الفينولات ($pK_a = 10$) ، ولكنه أضعف من الأحماض الكربوكسيلية ($pK_a = 4.5$) . ويبلغ التوازن حمض - قاعدية ، نحو الحمض الأضعف والقاعدة الأضعف .



مسألة ٢١ - ١٠ سر الزيادة الكبيرة في قوة الحمض بالنسبة لفينولات PhOH ($pK_a = 10$) من مثيلها في الكحولات ROH ($pK_a = 18$) .

* لا تنتشر الشحنة السالبة على أنيون RO^- ، ولكن الشحنة السالبة في أنيون PhO^- تصبح لا مركزية وتنتشر على مواقع الأورثو والبارا في الحلقة كما هو مبين بالمواقع المرققة (بنجمة) في هيكل لرين

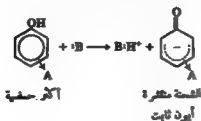


وبذلك يصبح PhO^- قاعدة أضعف من RO^- ، والفينول PhOH حمضاً أقوى

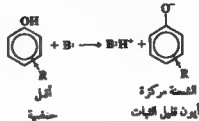
مسألة ٢١ - ١١ ما هو تأثير (أ) المستبدلات الجاذبة للإلكترونات ، (ب) المستبدلات الطاردة للإلكترونات على القوة الحمضية لفينولات ؟

* (أ) تزداد المستبدلات الجاذبة للإلكترونات إلى انتشار الشحنة السالبة ، وهي بذلك تزيد من ثبات ArO^- ، وتؤدي إلى زيادة حمضية ArOH . (ب) تزداد المستبدلات الطاردة للإلكترونات إلى تركيز الشحنة السالبة على ذرة الأكسجين ، وبذلك تقلل من ثبات ArO^- وتقلل من حمضية ArOH .

مجموعات جاذبة للإلكترونات
($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{X}$)



مجموعات طاردة للإلكترونات
($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$)



مسألة ٢١-١٢ على ضوء كل من الرتين والتأثير الإزاسي ، قرر الحسية النسبية لما يلي :



(١) $^{\circ}$ مجموعة النترو $-\text{NO}_2$ - مجموعة جاذبة للإلكترونات ، وهي تعمل على تقوية الأحاسيس ويتفوق أثرها الرتين الذي يحدث عند مواقع الأورثو والبارا فقط على تأثيرها الإزاسي الذي يحدث كذلك من موضع الميلا . والمستبدلات الأخرى المشابهة لهذا النوع هي



(ب) ذرة الكلور جاذبة للإلكترونات بالتأثير الإزاسي . ويقل هذا التأثير مع زيادة المسافة بين كل من OH ، Cl . ويحصر موضع مها أكثر قرباً من موضع بارا ، ولذلك تعمل ذرة الكلور التي في موضع مها على تقوية الحس أكثر من ذرة الكلور التي في موضع بارا . والمستبدلات الأخرى من هذا النوع هي NR_2 ، I ، Br ، F .

مسألة ٢١-١٣ اصل أمثلاً من ١ للأقل إلى ٥ للأعلى لبيان القوى الحسية النسبية في المجموعات التالية ، (أ) فينول ، مها - كلورو فينول ، مها - نثرو فينول ، مها - كريزول . (ب) فينول ، حسس بنزويك ، بارا - نثرو فينول ، حسس كريونيك . (ج) فينول ، بارا - كلورو فينول ، بارا - نثرو فينول ، بارا - كريزول . (د) فينول ، لوبول نثرو فينول ، مها - نثرو فينول ، بارا - نثرو فينول . (هـ) فينول ، بارا - كلورو فينول ، ٦،٥،٢ - ثلاث كلورو فينول ، ٤،٢ - ثلاث كلورو فينول . (و) فينول ، كحول البنزيل ، حسس بنزين سلفونيك ، حسس بنزويك .

(١) $^{\circ}$ ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ لأن المجموعة



بإشعة موجية على الترتيبين ولها أثر إزاسي جاذب للإلكترونات أقوى من Cl .

(ب) ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥

(ج) ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ . ويزيد أثر الرتين لمجموعة بارا - NO_2 على الأثر الإزاسي لمجموعة بارا - Cl . ومجموعة بارا - CH_3 طاردة للإلكترونات .

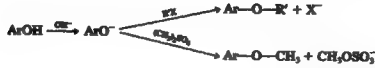
(د) ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ . الرابطة الهيدروجينية المتبادل - جزئية تجعل أيسومر الأورثو أنحف من أيسومر البارا .

(هـ) ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ . زيادة عدد المجموعات الجاذبة للإلكترونات يزيد من الحسية .

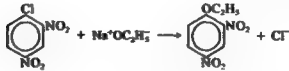
(و) ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ .

٢ - تكوين الأثيرات :

(أ) تفاعل وليسون



(ب) الاستبدال النيوكليوفيل الأروماتي

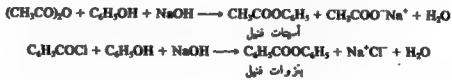


١،٢ - مثال ترو فينيل

(١،٢ - مثال ترو فيل إثير)

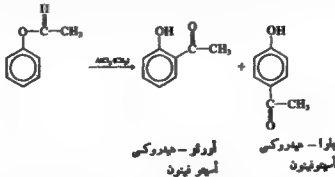
٣ - تكوين الأميدات

لا تتكون أميدات الفينيل (RCOOAr) مباشرة من الحمض RCOOH ، وبذلك تفاعل كلوريدات الأحماض أو أميداتها مع الفينولات في وجود قاعدة قوية .



وتقوم القاعدة OH^- بتحويل ArOH إلى أيون ArO^- الأكثر نيوكليوفيلية كما أنها تقوم بمعالجة الأحماض المتكونة .

مسألة ٢١ - ١٤ : تعديل أسيتات الفينيل في تفاعل فريز 'Fries rearrangement' في وجود كلوريد الألومنيوم لتصل أوفو وبارا - هيدروكسي أسيتفينون . ويتم فصل أسوسر الأوفو من الخليط باستغلال قابليته للتفاعل مع بخار الماء .

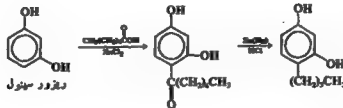


(أ) اشرح السبب في تفاعل أسوسر الأوفو مع البنزوكليس أسوسر البارا . (ب) لماذا يتكون أسوسر البارا منه درجات الحرارة المنخفضة بنسبة أكبر بينما يسود أسوسر الأوفو في درجات الحرارة العالية ؟ (ج) استخدم هذا التفاعل في تخليق المطهر ٤ - ٥ - هيكسيل ديزور هينول ، مستخدماً الرزور هينول وأي مركبات البداية أو كواشف غير عضوية لازمة .

(أ) ^٥ القسط البنزلي لأيسور الأورفو أمل نسبياً بسبب القوية $O-H-O=C$ (تتفرق ٢١-٥) ، وفي حالة أيسور الفلورا توجد روابط هيدروجينية بين - جزيئية مع الماء .

(ب) أيسور الفلورا (التابع المحكوم بالعدل) هو الناتج الوحيد عند $٢٥^{\circ}C$ لأن قيمة الحموضة به منخفضة ، كما أنه يتكون بسرعة أكبر ، ويعبر تكوينه انتكاسياً وذلك بخلاف أيسور الأورفو الذي يتم تكوينه بالخطية . وبالرغم من أن نسبة ΔH لأيسور الأورفو (التابع المحكوم بالاتزان) تكون عالية نسبياً ، إلا أنه يكون الناتج الرئيسي عند $١٦٥^{\circ}C$ لأنه الأكثر ثباتاً .

(ج) وجود مجموعتي OH منطقتين في مواقع للحما تقوى كل منهما الأخرى في الاستبدال الإلكتروفيل وتسمح بحدوث تفاعلات فريدل - كرلنس مباشرة بين الفينول سينول وبين $ZnCl_2$ ، $RCOOH$.



مسألة ٢١-١٥: تعطي الكتلة PhO^- جاليد الكحول نشيط مثل $CH_2=CHCH_2Cl$ بدلاً من أورثو - أليل فينول بالإضافة إلى نيل أليل الأثير . حل ذلك .

^٥ يعبر PhO^- أيونا مزدوج التصلب حيث توجد الشحنة السالبة على كل من ذرة الأكسجين وذرة كربون موضع الأورفو في الحلقة . ويسهل الهجوم بواسطة الأكسجين مركب الأثير . في حين يسهل الهجوم بواسطة الكرباتيون (في موضع الأورفو) مركب أورثو - أليل فينول .

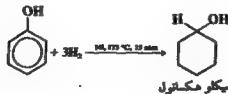
استبدال مجموعة الهيدروكسيل OH :

تلعب الفينولات حالات الأريل في أن المجموعة الوظيفية تتلوم الاستبدال . وبخلاف الكحولات ، لا تتفاعل الفينولات مع HX ، $SOCl_2$ أو حالات الفوسفور . وتنتقل الفينولات إلى هيدروكربونات ، ولكن هذا التفاعل يستخدم فقط لإثبات التركيب وليس لتحليله .



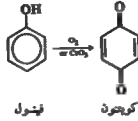
التفاعلات حلقية البنزين :

١- المدخلة :



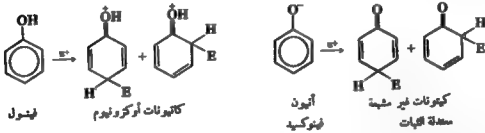
سيكلو هيكساتول

٧- الأكسدة إلى الكينونات :



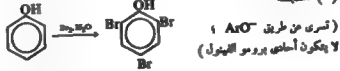
٨- الاستبدال الإلكتروفيل :

تعتبر مجموعة OH - وبنسبة أكبر أنيون O^- - (فينوكسيد) ، منظمات قوية وموجهات لورثو وبارا .

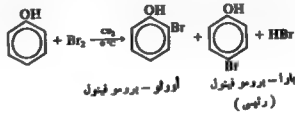


وتلتزم ظروف خاصة معقدة لإجراء الاستبدال الأحادي الإلكتروفيل في الفينولات وذلك لأن نشاطها الزائد يساعد على حدوث الاستبدال والأكسدة .

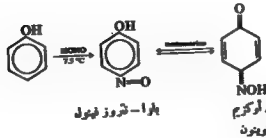
(أ) المخلجة



وتجرى البرومة الأحادية في المذيبات غير القطبية مثل CS_2 لتقليل من الكثرونية البروم وخفض تأين الفينول .

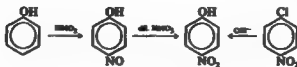


(ب) إدخال مجموعة النيتروزو



(ج) النيترة . انظر مساقدة ٢١ - ١٦ .

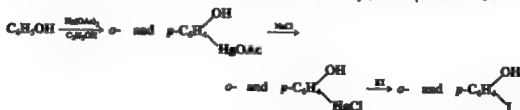
مسألة ٧١-٧٢ عند التبرئة المباشرة الفينول PhOH ، يتم الحصول على حمض متخلفة من يوا - ثروفينول ، وذلك بسبب تأكيد الخلطة ، الترح طريقة تخطيطية أفضل .



(د) الخلطة



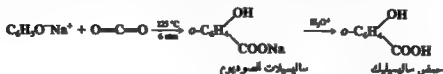
(هـ) ازواج الملح الديازونيوم لتكوين أروغينولات (قسم ١٨-٥) .
(و) تربية . كاتيون أمينات الترتيبك ، H_3O^+ ، الكربونيل شيف يحدث استبدالاً في مواضع الأورثو والبارا في الفينولات . ويستخدم هذا الطامل لإدخال اليود في الخلطة .



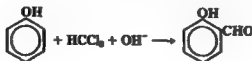
(ز) أمثلة الخلطة



يسهل RX ، AlCl_3 حمض متخلفة لأن AlCl_3 يكون مركباً تنسيقياً مع ذرة الأكسجين .
(ح) أسئلة الخلطة . أفضل طريقة لتصفير الكيتونات الفينولية هي تبدال فريز (مسألة ٧١-١٤) .
(ط) تخليق كولب 'Kolbe' للأساس الفينولية المهدوكسائية

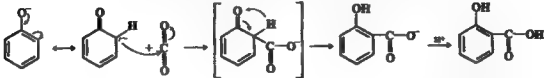


(ك) تخليق رايمر - تيان للألدهيدات الفينولية .

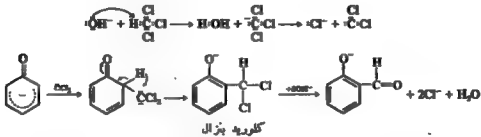


مسألة ٢١-١٧ اقترح مكنائكية مشبوبة لكل من (أ) تقاقل كوب ، (ب) تقاقل رايمر - تيان .

(أ) ⁺ يضيف كربانيون الفينوكسيد عند ذرة الكربون الألكترونية في ثنائي أكسيد الكربون CO₂



ويعمل الفينول الكهربي المزروع في عملية تحول فوتوكمي ليبدأ تكوين حلقة البنزين الأكثر ثباتاً . (ب) الألكتروفيل هو الكربون : Cl₂

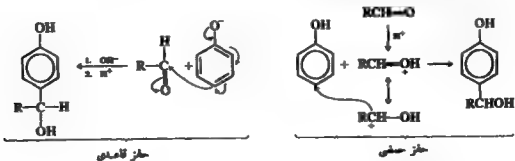


مسألة ٢١-١٨ استخدم الفينول وأي كاشف غير عضوي أو الفينول لتخليق (أ) لاسبرين (حمض أسيتيل ساليسيليك) ، (ب) زيت القرفة جرين (oil of wintergreen) (ساليسيلات الميثيل) . ولا تكرر تخليق أي مركب .



(د) التكاليف مع المركبات الكربولية : واثنيجات الفينول - فورمالدهيد . يساعد الحفص أو القاطعة على حفظ الاستبدال الألكتروفيل للمركبات الكربولية في مواقع أوفو أو بارا في الفينولات لتكوين كمولات الفينول (تقاقل ليدور -

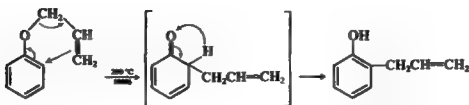
ماناس Lederer - Manasse reaction)



(م) المعدل من الأكسجين إلى الحالة .

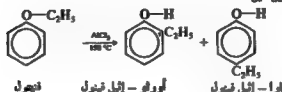
(١) تعديل فريز للأسترات الفينولية إلى الكهونات الفينولية (مسألة ٢١-١٤) .

(٢) تفاعل كلينز . التفاعل داخلي - جزئي وله ميكانيكية حلقتية .



أورثو - أليل فينول

(٣) تأثيرات الكيل فينيل



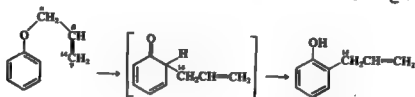
فينول

أورثو - أليل فينول

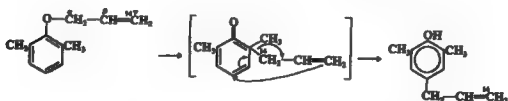
بارا - أليل فينول

مسألة ٢١-١٩ تتباين نتائج تفاعل كلينز لكل من (أ) أليل - ٢ - ١٤٠°C فينيل أثير ، (ب) ١,٢ - ثنائي ميثيل فينيل أليل - ٢ - ١٤٠°C .

(أ)* في هذا التفاعل - جزئي ، في الخطوة الواحدة ، تتبادل أطراف نظام الأليل بحيث ترتبط ذرة كربون - جلما بذرة الكربون في موضع الأورثو .



(ب) عند التفاعل موضع الأورثو ، تهاجر مجموعة الأليل إلى موضع البارا عن طريق عدلين متساويين ، وتقع ذرة الكربون ١٤٠°C في موضع جلما في الناتج .



مسألة ٢١-٢٠ استخدم الفينول وأولي مركبات أليفاتية وغير عضوية لتفسير : (أ) أورثو - كلورو ميثيل فينول ، (ب) كحول أورثو - ميثوكسي بنزيل ، (٣) بارا - ميثوكسي بنزالدهيد .



(١)*



(ب) من (١)

وتتمثل مجموعة الهيدروكسيل التينولية فقط إلى تاحتها القوية بواسطة NaOH .

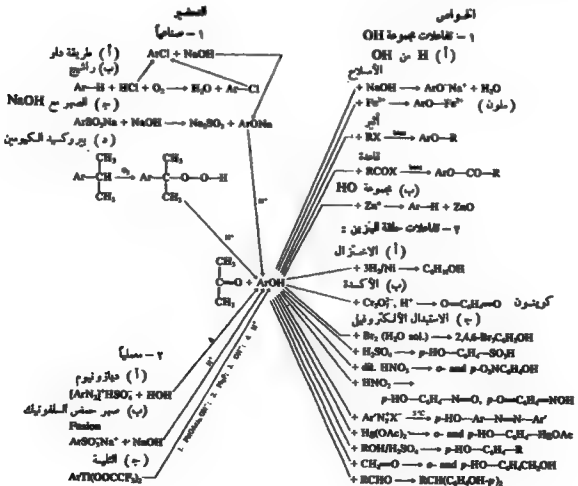


٢١ - الكشف التحليلي عن التينولات

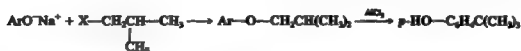
تلوب التينولات في NaOH ولكنها لا تلوب في NaHCO_3 ، وهي تعطي مع أيون الحديد Fe^{3+} تراكبات ذات ألوان مميزة خضراء وحمرات وبنفسجية اللون .

وتقع حزم امتداد التينولات في الألفة تحت الحرارة عند $٢٢٠٠ - ٣٦٠٠$ سم^{-١} بالنسبة لمجموعة $\text{O}-\text{H}$ (مثل الكحوليات) ، وعند ١٢٣٠ سم^{-١} بالنسبة لمجموعة $\text{C}-\text{O}$ (الكحوليات $١٠٥٠ - ١١٥٠$ سم^{-١}) . ويحدد امتصاص OH في طيف الرنين النووي المغناطيسي على الرابطة الهيدروجينية ، ويقع في مدى $\delta = ٤ - ١٢$.

٢١ - الكشف التحليلي عن التينولات

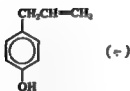


٢١ - موجز التفاعلات واستقرات النيونيك

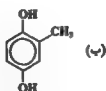


مسائل إضافية

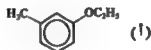
مسألة ٢١ - ٢١ أذكر أسماء المركبات التالية :



(ج) پارا - آلل فینول

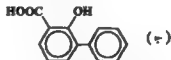


(ب) خلیل هیدروکسیبنول



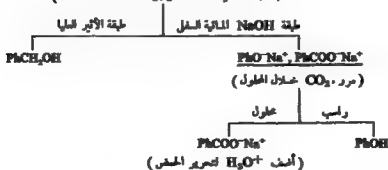
(أ) ميتا - ميثوكسي تولوين .

مسألة ٢١ - ٢٢ أكتب تركيب كل من (أ) جلس فينوكسي أسيتيك ، (ب) أسيتات فيل ، (ج) حمض ٢ - هيدروكسي - ٣ - فيل بنزويك ، (د) پارا - فينوكسي أنيلول



مسألة ٢١ - ٢٣ ادرسم خطياً للفصل خليط من PhCOOH ، PhCH_2OH ، PhOH

* انظر شكل ١ - ٢١ .

 PhOH ، PhCH_2OH ، PhCOOH (أضف في الأثير ، استخلص بواسطة NaOH الكاف)

شكل ١ - ٢١

مسألة ٢١-٢٤ ما هو الناتج المتكون عند تفاعل بلوا-كيزول مع (أ) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ، (ب) PhCH_2Br في وجود قاعدة ، (ج) NaOH المائية ، (د) NaHCO_3 المائية ، (هـ) ماء البروم ؟

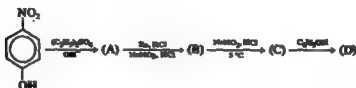
٢٥-٢٦ ما هو - كيزيل أسيتات ، $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3$ ، (ب) بلوا-طويل بنزيل أثير ، $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{Ph}$ ، (ج) صوديوم بلوا-كيزوكسيد ، $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-\text{Na}^+$ ، (د) لا يحدث تفاعل ، (هـ) ثنائي برومو ميثيل فينول .

مسألة ٢٧-٢٨ استخدام اختبارات بسيطة يمكن إجراؤها في أنابيب اختبار للتمييز بين كل من :

(أ) بلوا-كيزول ، وزايلين (ب) حمض ساليسليك وأسبرين (حمض أسيتيل ساليسليك) .

(أ) تلميع NaOH المائية الكيزول . (ب) حمض ساليسليك عبارة عن فينول يمتلئ لونا مع FeCl_3 (في هذه الحالة لون بنفسجي) .

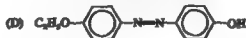
مسألة ٢٩-٣٠ تعرف على المركبات من (A) إلى (D) .



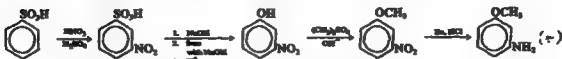
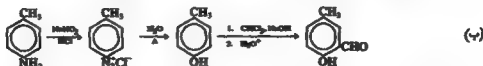
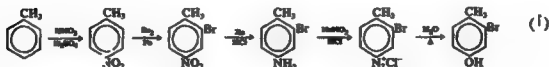
(A) $\text{p-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$

(B) $\text{p-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (p-phenetidine)

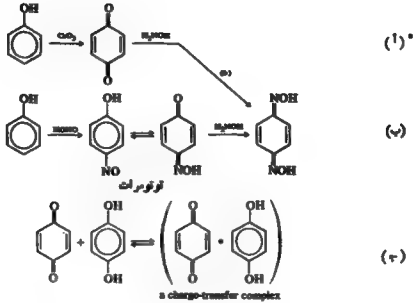
(C) $\text{p-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$



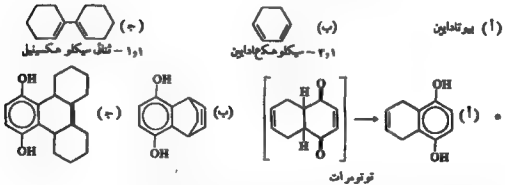
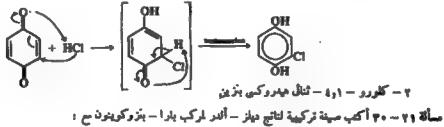
مسألة ٣١-٣٣ كيف تخسر (أ) أولو-برومو-بلوا-هيدروكسي طوافين من الطوافين (ب) ٢-هيدروكسي-٥-مethyl بنزالدهيد من بلوا-طوافين ، (ج) ميتا-ميثوكسي أنيلين من حمض بنزين سلفونيك .



مسألة ٣٤-٣٥ كيف تخسر من الفينول كل من (أ) بلوا-بنزوكيتون ، (ب) بلوا-بنزوكيتون ثنائي الأوكريم ، (ج) كرفيناديون (تراكيب ١ : ١ من بلوا-بنزوكيتون وهيدروكيتون) .



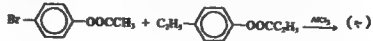
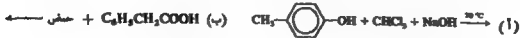
مسألة ٢١ - ٢٩ يضيف HCl إلى بارا - بنزوكوينون بإضافة ٤,١. بين الخطوات الرئيسية ثم تباً بتركيب الناتج الفينول.



مسألة ٢١ - ٣٩ تتشابه حزم امتداد مجموعة O-H في مركب أوفو - ثروغينول عند تمييزها باستخدام أقراص KBr أو محلول CCl_4 الخفيف ، ولكنها تختلف في حالة أيسومرات الليثا والليثا . حل ذلك .

عند استخدام بروميد البوتاسيوم (الحالة الصلبة) تكون مجموعة OH في الأيسومرات الثلاثة مرتبطة برابطة هيدروجينية . أما في CCl_4 ، فإن الرابطة الهيدروجينية ، وهي رابطة بين - جزئية ، تنكسر في كل من أيسومرات الليثا والليثا ، وبذلك تزاح حزم امتصاص OH إلى ترددات أعلى (٣٢٢٥ إلى ٣٥٧٠ سم^{-١}) . ولا يحدث تغير في امتصاص أيسومر الأوفو (٣٢٠٠ سم^{-١}) نظراً لأن الروابط الهيدروجينية ، وهي روابط داخل - جزئية لا تنكسر بالتحليل بالليثا .

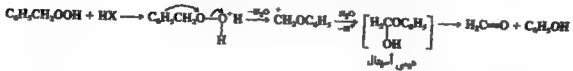
مسألة ٢١ - ٢٢ : اذكر جميع الترتيبات الرئيسية في التفاعلات التالية :



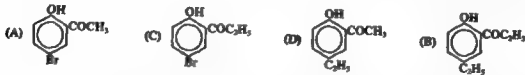
(1) كحل رابح - تينان ،



(ب) طم إزاحة - ٢,١ : مجموعة فئيل إلى ذرة أكسجين بما يخص في الألكتروليتات



(ج) يطي التصل المائل - جزئي ناتج من (A) ، (B) ويطي التصل البين - جزئي ناتج من الآخرين (C) ، (D) ، وجميعها تفاعلات فيزيك



مسألة ٢١ - ٢٢ : مركب (A) C_7H_8O لا يذوب في بيكروونات الصوديوم ولكنه يذوب في $NaOH$. وعند معاملة (A) بهاء البروم فإنه يطي بسرعة مركب (B) $C_7H_8OBr_2$. اشرح تركيباً لكل من (A) ، (B) . ماذا يكون (A) إذا لم يقبل التذبذب في $NaOH$ ؟

* (1) نظراً لوجود أربع درجات من عدم التشبع فإن (A) يعطى حل حلقة بنزين . وإذا أعطانا ذوبانه في الاحبار فإن (A) يجب أن يكون فينول يعطى حل مجموعة مثل تفسير وجود ذرة الكربون السابعة . وبما أنه يطي مركب ثلاثي برومو ، فيجب أن يكون (A) ميتا - كروزول ، (B) هو ٢,٤,٦ - ثلاثي برومو - ٣ - ميثيل فينول . (ب) (A) لا يمكن أن يكون فينول ، ويجب أن يكون أثير $C_6H_5OCH_3$ (أنيسول) .

الفصل الثاني والعشرون

البيروكربونات الأروماتية متعددة الحلقات

٢٢ - ١ - بقعة

تسمى المركبات الأروماتية متعددة الحلقات على أكثر من حلقة بنزين واحدة. ويتكون كل من بنزين، C_6H_6 ، ونافلين، $C_{10}H_8$ ، من حلقات بنزين التي تشترك في فرق كربون متبادلتين (ألوف) بأنها أنظمة حلالية متكاملة أو متعاقبة.

وبالرغم من أن قاعدة هوكل 3 و 4 و 5 تطبق لسبباً على الأنظمة أحادية الحلقة ، إلا أنها تطبق كذلك بطريقة تقريبية على مركبات متعددة الحلقات . وبما أن الحافتين للمتصين يجب أن تتشكلا في زوج من الكربونات π ، فإن الأروماتية وطاقة الإزدواج (اللامركزية) بالنسبة لكل حلقة تكون أقل من مثيلها بالنسبة البنزين نفسه . ويظهر النقص في أروماتية المركبات متعددة الحلقات الأروماتية في اختلاف أطوال روابط الكربون - C.

٢٢ - ٢ الأنظمة منفصلة المخطات

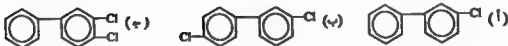
ملی فیل و مضامین :

١ - الصفحة ١

نظام الترتيب في بابي فنيلا هو :

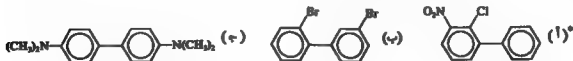


مسألة ۲۲ - اکتب أسماء کل من :



* (۱) ۳ - کلورو های فیل . (ب) ۴,۳ - ثنائی کلورو های فیل . (ج) ۴,۳ - ثنائی کلورو های فیل .

مسألة ۲۲- ۲- اکتب ترکیب کل من (۱) ۲- کلورو- ۳- نرو های فیل ، (ب) ۲،۲- ثانی پرومو های فیل ، (ج) پلوا ، پلوا- ثانی (نرو- ثانی میل است) های فیل .

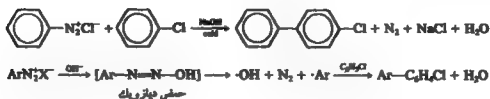


٧ - المصباح :

(أ) تتفاعل أولمان (انظر ص ١٢٧) .

(ب) من مركبات النيترونوم . يحل كسر الشق الآخر شق أولمان الذي يقوم بهاجمة المركب الأروماتي (قسم ١١-٢ ، مسألة ٢٦-١١) .

(١) تتفاعل جومريج (مركبات باي فيل غير المتصلة) .

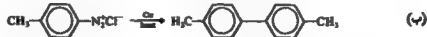
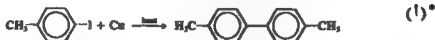


(٢) تتفاعل جاترمان



(٣) من النيترومين (التر ص ١٠٩) .

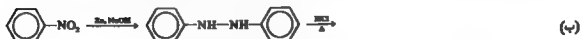
مسألة ٢٧-٧ كيف نحضر بارا ، بارا-٩- ثنائي ميل باي فيل بواسطة (أ) تتفاعل أولمان (ب) تتفاعل جاترمان ، (ج) تتفاعل جومريج .



مسألة ٢٧-٨ كيف تميز بين كل من $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ، $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ بتفاعل كيميائي سريع ؟

• لا تؤثر الأكسدة المجددة بواسطة CrO_3 حل باي فيل الذي يقع دون تليد ، ولكنها تحول ثنائي فيل ميثان $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ إلى أليزوفينون $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{O}$ الذي يحل أوكزيج وسبي كاربازون . وتسمى الأكسدة القوية لثنائي فيل ميثان حسني فوازويك $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ في حين يحل $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ الحسني للقبائل $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$. لاحظ ثبات الخلفيات تجاه ظروف الأكسدة القوية .

مسألة ٢٧-٩ كيف نحضر (أ) ٤,٤'- ثنائي (كلورو شيل) باي فيل من الفلورين ، (ب) بارا ، بارا-٩- ثنائي برومو باي فيل من الفلورين .

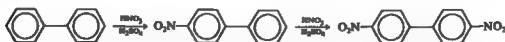


٢ - تفاعلات مركبات بنيل فيل :

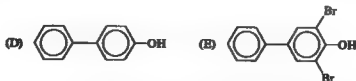
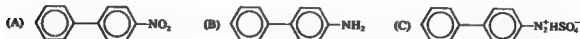
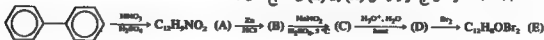
تسلك كل مجموعة فيل مسلك الحلقة الأروماتية النشطة . وتقوم كل منها إلى حد ما بتنشيط حلقة البنزين الأخرى . وتعتبر مجموعة الفيل ومستبدلاتها موجبة أو ثلوية وهلوا .

مسألة ٢٢ - ما هي النتائج التي تتكون عند التبرة الأحادية والتبرة الثنائية لمركب بنيل فيل ؟

• تعطى التبرة الأحادية أيسمر هلوا أساساً حيث أن الأثر الفراغي لمجموعة الفيل الأخرى يمنع الاستبدال في موضع الأوفو .
وتتصل مجموعة الثلوية في موضع هلوا في الحلقة الأخرى لأن مجموعة الثلوي الأول تقلل من نشاط الحلقة التي ترتبط بها . وبالرغم من أن مجموعة الثلوي موجبة مهيا ، فإن $\text{H}_4\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ موجبة هلوا .



مسألة ٢٣ - ما ذكر النتائج الرئيسية من (A) إلى (E) في التالى :



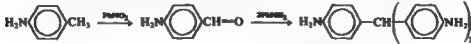
تقوم مجموعة OH - بتنشيط الحلقة ، وهي تسهل عملية الاستبدال في مواضع أووفو وهلوا .

مسألة ٢٢ - ٨ استخدم تفاعل فريدل - كرافتس لتخليق : (أ) $(C_6H_5)_2CH_2$ ، (ب) $(C_6H_5)_2CH$

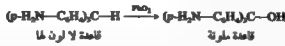


مسألة ٢٢ - ٩ يتفاعل ٢ مول من الأنيلين في وجود النتروبنزين مع مول واحد من هالوا - طلوئين ليصل ثلاث أول مرثان الذي يتحول إلى الصبغة بارا روزانيين (الأحمر القاهي ٩ ، Basic Red 9) عند تفاعله مع PbO_2 ثم مع حمض . اذكر الخطوات الأساسية مع بيان وظيفة كل من : (أ) النتروبنزين ، (ب) PbO_2 ، (ج) HCl .

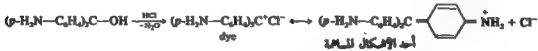
٩ (أ) يركب النتروبنزين بمجموعة الكليل في هالوا - طلوئين إلى مجموعة CHO التي تتفاعل ذرة الأكسجين فيها مع ذرة هيدروجين في موضع الهالوا في جزيئين من الأنيلين لتكوين هالوا - ثلاث أمين ثلاث فيل مرثان (قاعدة لا لون لها Leuco Base) .



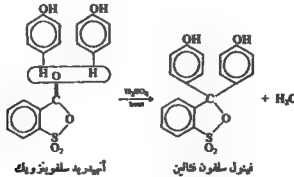
(ب) يركب PbO_2 ثلاث فيل مرثان إلى ثلاث فيل مرثانول



(ج) يضيف HCl بروتون إلى مجموعة OH مما يسهل عملية فقد الماء لتكوين Ar_3C^+ التي تصبح شحنته الموجبة لا مركزية بانتشارها على ذرات النتروجين الثلاث . وتعتبر لا مركزية الإلكترونات مسئولة عن امتصاص الضوء في الخلف المرئي ، وهذا تطلي لوناً .



مسألة ٢٢ - ١٠ يحضر العليل فينول سلفون ثلاثين بتكليف ٢ مول من الفينول مع مول واحد من أميدريد سلفونيك بنزع مول واحد من الماء في وجود حمض الكبريتيك المركز ، فما هي صيغته ؟



٢٢ - ٣ التمثيل

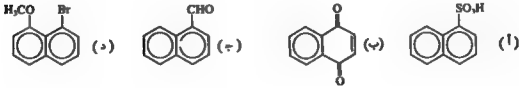


Position designation for naphthalene

مسألة ٢٢-١١ أكب تركيماً لكل من (أ) بيثا - برومو نفتالين ، (ب) ألفا - نافثول ، (ج) ١-٥ - ثنائي نثرو نفتالين ، (د) حمض بيثا - نافثيك .



مسألة ٢٢-١٢ اذكر أسماء المركبات التالية :

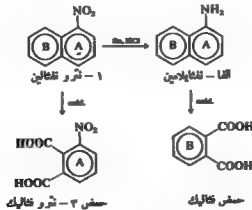


° (أ) حمض ١ - نفتالين سلفونيك أو حمض ألفا - نفتالين سلفونيك . (ب) ١-٤ - نافثو كوينون . (ج) ١ - نفتالينيد أرو - ألفا - نفتالينيد . (د) ١ - برومو - ٨ - ميثوكسي نفتالين .

مسألة ٢٢-١٣ اذكر عدد أيسومات كل من (أ) أحادي كلورو نفتالين ، (ب) ثنائي كلورو نفتالين .

° (أ) ٢ (ألفا ، وبيثا) . (ب) ١٠ (٢،١) - ٣،١ - ٤،١ - ٥،١ - ٦،١ - ٧،١ - ٨،١ - ٩،٢ - ١٠،٢ - ١١،٢ - ١٢،٢ .

مسألة ٢٢-١٤ تملأ أكسدة ١ - نثرو نفتالين حمض ٣ - نثروكاليك ، ومع ذلك إذا اختزل ١ - نثرو نفتالين إلى ألفا - نفتالامين ، ثم تمت أكسدته ، فإن الناتج يكون حمض الفثاليك .



كيف ترضى هذه التفاعلات إلى إثبات التركيب الكامل للنفتالين ؟

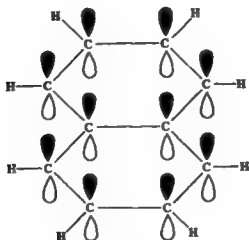
• ترضى مجموعة النثرو NO_2 - الجاذبة للإلكترونات إلى ثبات الحلقة A في مركب ١ - نثرو نفتالين تجاه الأكسدة ، فتأكد الحلقة B لتصلى حمض ٣ - نثرو فثاليك . أما المجموعة NH_2 - الفاردة للإلكترونات فهي تجعل الحلقة A أكثر عرضة لتأكسد ، نبتأكد ألفا - نفتالامين إلى حمض الفثاليك . وتتميز مجموعة NO_2 إحدى الحلقات ، كما أنها كبت وجود حلقتي بزين متجاورتين في النفتالين .

مسألة ٢٢-١٥ استخلص مهبوطاً لثبات وأروماتية الفثالين إذا علمت أن حرارة الاحتراق المولية عالياً تقل عن القيمة المحسوبة من الصيغة التركيبية بمقدار ٢٥٥ kJ mol^{-1} .

° هذا الفرق ومقداره ٢٥٥ kJ mol^{-1} هو طاقة الرنين الفثالين. والفثالين أقل أروماتية من البزين لأن طاقة الرنين لكل حلقة في الفثالين ومقدارها ١٢٧ kJ mol^{-1} (٢/٢٥٥) أقل من طاقة الرنين في البزين ومقدارها ١٥٠ kJ mol^{-1} .

مسألة ٢٢-١٦ استخرج صورة أورتالية (مثل شكل ١٠-٢) الفثالين، وهو عبارة عن جزيء مسطح وزوايا الروابط فيه ١٢٠° .

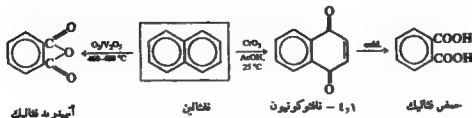
° انظر شكل ٢٢-١. تستخدم ذرات الكربون الأورتالات الذرية المهجنة sp^2 لتكون روابط σ مع بعضها ومع الهيدروجين. وتعمل جانبياً أورتالات p الباقية لذرات الكربون التي تتصلد على المستوى، وتكون بمثابة من الكثرونات π .



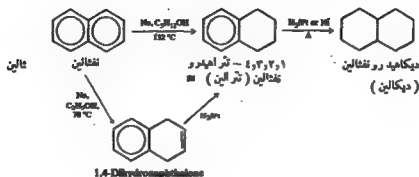
شكل ٢٢-١

اتواص الكيميائية :

١- الأكسدة :



٧ - الاعتزال :



الاستبدال الإلكتروني:

١ - الاستبدال في موضع - إنما هو المفضل

٢- من أمثلة استبدال بيتا : (أ) السلسلة عند درجات الحرارة العالية (يحدث استبدال - الألفا عند درجات الحرارة المنخفضة) ،
(ب) الأمثلة بواسطة AlCl_3 ، RCOCl في الترويزين ككليب (في وجود ثنائي كبريتيد الكربون أو $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ يحدث استبدال - الألفا) .

٣ - يحدث الاستبدال في الحلقة التي ترتبط بها مجموعة مشقة (طاردة للإلكترونات) :

(أ) بلوا - بالنسبة لتبديل اللها ، (ب) لوروا بالنسبة لتبديل اللها إذا كان موضع الجوار مشغولا ، (ج) في موضع اللها المألوف إذا كانت المجموعة المنشقة في موضع يها .

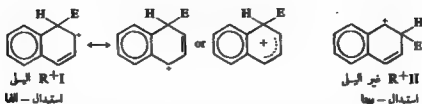
٤ - المجموعة التي تقلل من النشاط (الجاذبة للكروونات) توجه الألكتروليتات إلى الحلقة الأخرى ، وعادة ما يكون ذلك إلى موضع الألفا .

تفاعل هوفمان-لوفتروايج حول التفاعل بين $\beta\text{-OH}$ ، $\beta\text{-NH}_2$



مسألة ٢٢- ١٧ فر مايل : (أ) تكون أسوم الله في ثيرة الغفالتن وعلجته ، (ب) تكون حمض الله - نغالتن
ملغونك عنه ٨٠ م^٢ وحمض الله - نغالتن ملغونك عنه ١٦٠ م^٢.

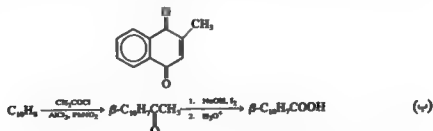
(أ) ميكانيكية الاستبدال الألكتروفيلى تشبه مثيلتها فى البنزين . والمجوم عنه موضع اللام له قيمة ΔH° أقل ، وذلك لأن الوسيط I ، وهو R^+ الليل ، به حلقة بنزين سالبة ويكون بذلك أكثر ثباتاً من الوسيط II الناتج من هجوم - بيتا .



وتكون الشحنة الموجبة في II منزلة عن الرابطة الثانية وبذلك لا تكون هناك لا مركزية الشحنة ولا تنتشر إلى الرابطة الثانية دون أن تترك في ذلك حلقة البنزين التابعة. وفي كل من I ، II يكون الحلقة الأروماتية الباقية نفس الأثر على ثبات الشحنة الموجبة. وبما أن I أكثر ثباتاً من II ، فيصح استبدال - IIa هو الأفضل .

(ب) حفص IIIa - نفتالين سلفونيك هو الناتج المحكوم كيميائياً (انظر جزء (أ)) . ومع ذلك فإن السلسلة تقاوم انعكاسي ويتكون الناتج المحكوم بالديناميكا الحرارية وهي حفص IIa - نفتالين سلفونيك عند ١٦٠°م .

مسألة ٢٢ - ١٨ (أ) لماذا لا يمكن تكوين حفص ٢ - نفتالين كربوكسيليك بأكسدة ٢ - ميثيل نفتالين ؟ (ب) كيف يحضر حفص ٢ - نفتالين كربوكسيليك ؟ (ج) لماذا تقف الأكسدة النشطة للنفتالين عند تكوين أبيهيدريد نفايك ؟
 * (أ) الأكسدة حارة من حيوم الكتروليت ، ومجموعة الميثيل مجموعة منشطة . وحلقة البنزين التي تتصل بها مجموعة CH_3 تكون أكثر عرضة للأكسدة من السلسلة الجانبية ، ويكون الناتج كوهينون :

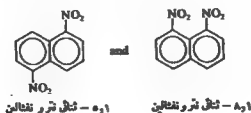


المسألة الثانية (NaOH + I₂) حارة من تقاوم يودوفورم .

(ج) حلقة البنزين أكثر ثباتاً تجاه الأكسدة من السلسلة الجانبية ، وتزيد مجموعات $C=O$ الجاذبة للإلكترونات من مقاومة الحلقة للأكسدة .

مسألة ٢٢ - ١٩ اذكر المركبات التي تنتج من (أ) النبتة الأحادية (I) والنبتة الثنائية (II) النفتالين ، (ب) البرومة الأحادية (I) والبرومة الثنائية (II) IIIa - نفاكول .

* (أ) (I) استبدال - IIIa ، $C_{10}H_7NO_2$. الحلقة التي لا تتعرض على مجموعة NO_2 تكون أكثر نشاطاً وهي تتصل في استبدال - IIIa :



(ب) الحلقة العطرية حل مجموعة OH النشطة لتقبل في موضع الكا المتين . (ii) ذرة البروم الثانية تعمل في موضع أورلو بالنسبة لمجموعة OH .



(١) ١ - برومو - ١ - نافتول



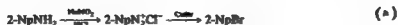
(ii) ١,٢ - ثنائي برومو - ١ - نافتول

مسألة ٢٢-٢٥ كيف تخضع من النفتالين وأولي مركبات غير ضوئية وأليفاتية أخرى كل من : (أ) ١ - برومو نفتالين ، (ب) ١ - نيترو نفتالين ، (ج) ١ - أمينو نفتالين ، (د) حمض ١ - نفتويك (هـ) ١ - ٥ - برويل نفتالين ، (و) حمض ١ - نفتايل أسيتيك (ز) ١ - الكا - أمينو ميثيل نفتالين ، (ح) ١ - نفتالينيد ، (ط) ١ - نافتول . يمكن استخدام أي مركب سبق تحضيره فيما يلي ذلك من تخطقات . استخدم Np ذرة المجموعة النفتيل .



مسألة ٢٢-٢٩ استخدم التعليلات المذكورة في مسألة ٢٢-٢٥ ثم حضر (أ) حمض ٢ - نفتايل سلفونيك ، (ب) ٢ - إيثيل نفتالين ، (ج) ٢ - نافتول ، (د) ٢ - نفتايلين ، (هـ) ٢ - برومو نفتالين ، (و) ٢ - ميثانو - نفتالين ، (ز) ٢ - نيترو نفتالين ، (ح) الكا - نافتيل كربينول .



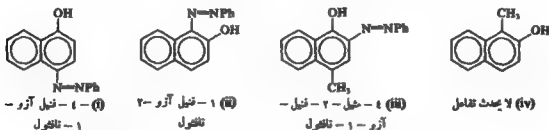


مسألة ٧٧-٧٨ استخدم كعامل بوتشر التحضير كل من ٢- (ن-مethyl) - ٢،٤- (ن-فيل) ثنائيامين .
 محل: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, CH_3NH_2 محل: NH_3

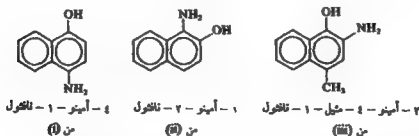


مسألة ٢٢-٢٣ (١) اذكر النواتج التي قد تتكون من تفاعل PAN_2Cl مع (أ) H_2O ، (ب) H_2O_2 ، (ج) H_2SO_4 ، (د) HNO_3 ، (هـ) HCl ، (و) HBr ، (ز) HI ، (ح) H_2S ، (ط) H_2SO_3 ، (ي) H_2SO_4 ، (ك) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، (ل) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ، (م) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ، (ن) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ، (س) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ ، (ع) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}$ ، (ف) H_2S ، (ق) H_2SO ، (ص) H_2SO_2 ، (ض) H_2SO_3 ، (ط) H_2SO_4 ، (ز) H_2SO_5 ، (ح) H_2SO_6 ، (ط) H_2SO_7 ، (ي) H_2SO_8 ، (ك) H_2SO_9 ، (ل) H_2SO_{10} ، (م) H_2SO_{11} ، (ن) H_2SO_{12} ، (س) H_2SO_{13} ، (ع) H_2SO_{14} ، (ف) H_2SO_{15} ، (ق) H_2SO_{16} ، (ص) H_2SO_{17} ، (ض) H_2SO_{18} ، (ط) H_2SO_{19} ، (ز) H_2SO_{20} ، (ح) H_2SO_{21} ، (ط) H_2SO_{22} ، (ي) H_2SO_{23} ، (ك) H_2SO_{24} ، (ل) H_2SO_{25} ، (م) H_2SO_{26} ، (ن) H_2SO_{27} ، (س) H_2SO_{28} ، (ع) H_2SO_{29} ، (ف) H_2SO_{30} ، (ق) H_2SO_{31} ، (ص) H_2SO_{32} ، (ض) H_2SO_{33} ، (ط) H_2SO_{34} ، (ز) H_2SO_{35} ، (ح) H_2SO_{36} ، (ط) H_2SO_{37} ، (ي) H_2SO_{38} ، (ك) H_2SO_{39} ، (ل) H_2SO_{40} ، (م) H_2SO_{41} ، (ن) H_2SO_{42} ، (س) H_2SO_{43} ، (ع) H_2SO_{44} ، (ف) H_2SO_{45} ، (ق) H_2SO_{46} ، (ص) H_2SO_{47} ، (ض) H_2SO_{48} ، (ط) H_2SO_{49} ، (ز) H_2SO_{50} ، (ح) H_2SO_{51} ، (ط) H_2SO_{52} ، (ي) H_2SO_{53} ، (ك) H_2SO_{54} ، (ل) H_2SO_{55} ، (م) H_2SO_{56} ، (ن) H_2SO_{57} ، (س) H_2SO_{58} ، (ع) H_2SO_{59} ، (ف) H_2SO_{60} ، (ق) H_2SO_{61} ، (ص) H_2SO_{62} ، (ض) H_2SO_{63} ، (ط) H_2SO_{64} ، (ز) H_2SO_{65} ، (ح) H_2SO_{66} ، (ط) H_2SO_{67} ، (ي) H_2SO_{68} ، (ك) H_2SO_{69} ، (ل) H_2SO_{70} ، (م) H_2SO_{71} ، (ن) H_2SO_{72} ، (س) H_2SO_{73} ، (ع) H_2SO_{74} ، (ف) H_2SO_{75} ، (ق) H_2SO_{76} ، (ص) H_2SO_{77} ، (ض) H_2SO_{78} ، (ط) H_2SO_{79} ، (ز) H_2SO_{80} ، (ح) H_2SO_{81} ، (ط) H_2SO_{82} ، (ي) H_2SO_{83} ، (ك) H_2SO_{84} ، (ل) H_2SO_{85} ، (م) H_2SO_{86} ، (ن) H_2SO_{87} ، (س) H_2SO_{88} ، (ع) H_2SO_{89} ، (ف) H_2SO_{90} ، (ق) H_2SO_{91} ، (ص) H_2SO_{92} ، (ض) H_2SO_{93} ، (ط) H_2SO_{94} ، (ز) H_2SO_{95} ، (ح) H_2SO_{96} ، (ط) H_2SO_{97} ، (ي) H_2SO_{98} ، (ك) H_2SO_{99} ، (ل) $\text{H}_2\text{SO}_{100}$ ، (م) $\text{H}_2\text{SO}_{101}$ ، (ن) $\text{H}_2\text{SO}_{102}$ ، (س) $\text{H}_2\text{SO}_{103}$ ، (ع) $\text{H}_2\text{SO}_{104}$ ، (ف) $\text{H}_2\text{SO}_{105}$ ، (ق) $\text{H}_2\text{SO}_{106}$ ، (ص) $\text{H}_2\text{SO}_{107}$ ، (ض) $\text{H}_2\text{SO}_{108}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{109}$ ، (ز) $\text{H}_2\text{SO}_{110}$ ، (ح) $\text{H}_2\text{SO}_{111}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{112}$ ، (ي) $\text{H}_2\text{SO}_{113}$ ، (ك) $\text{H}_2\text{SO}_{114}$ ، (ل) $\text{H}_2\text{SO}_{115}$ ، (م) $\text{H}_2\text{SO}_{116}$ ، (ن) $\text{H}_2\text{SO}_{117}$ ، (س) $\text{H}_2\text{SO}_{118}$ ، (ع) $\text{H}_2\text{SO}_{119}$ ، (ف) $\text{H}_2\text{SO}_{120}$ ، (ق) $\text{H}_2\text{SO}_{121}$ ، (ص) $\text{H}_2\text{SO}_{122}$ ، (ض) $\text{H}_2\text{SO}_{123}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{124}$ ، (ز) $\text{H}_2\text{SO}_{125}$ ، (ح) $\text{H}_2\text{SO}_{126}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{127}$ ، (ي) $\text{H}_2\text{SO}_{128}$ ، (ك) $\text{H}_2\text{SO}_{129}$ ، (ل) $\text{H}_2\text{SO}_{130}$ ، (م) $\text{H}_2\text{SO}_{131}$ ، (ن) $\text{H}_2\text{SO}_{132}$ ، (س) $\text{H}_2\text{SO}_{133}$ ، (ع) $\text{H}_2\text{SO}_{134}$ ، (ف) $\text{H}_2\text{SO}_{135}$ ، (ق) $\text{H}_2\text{SO}_{136}$ ، (ص) $\text{H}_2\text{SO}_{137}$ ، (ض) $\text{H}_2\text{SO}_{138}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{139}$ ، (ز) $\text{H}_2\text{SO}_{140}$ ، (ح) $\text{H}_2\text{SO}_{141}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{142}$ ، (ي) $\text{H}_2\text{SO}_{143}$ ، (ك) $\text{H}_2\text{SO}_{144}$ ، (ل) $\text{H}_2\text{SO}_{145}$ ، (م) $\text{H}_2\text{SO}_{146}$ ، (ن) $\text{H}_2\text{SO}_{147}$ ، (س) $\text{H}_2\text{SO}_{148}$ ، (ع) $\text{H}_2\text{SO}_{149}$ ، (ف) $\text{H}_2\text{SO}_{150}$ ، (ق) $\text{H}_2\text{SO}_{151}$ ، (ص) $\text{H}_2\text{SO}_{152}$ ، (ض) $\text{H}_2\text{SO}_{153}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{154}$ ، (ز) $\text{H}_2\text{SO}_{155}$ ، (ح) $\text{H}_2\text{SO}_{156}$ ، (ط) $\text{H}_2\text{SO}_{157}$ ، (ي) $\text{H}_2\text{SO}_{158}$ ، (ك) $\text{H}_2\text{SO}_{159}$ ، (ل) $\text{H}_2\text{SO}_{160}$ ، (م) $\text{H}_2\text{SO}_{161}$ ، (ن) $\text{H}_2\text{SO}_{162}$ ، (س) $\text{H}_2\text{SO}_{163}$ ، (ع) $\text{H}_2\text{SO}_{164}$ ، (ف) $\text{H}_2\text{SO}_{165}$ ، (ق) $\$

(1)* الصيغ التركيبية موضحة فيما يلي . ويحدث الإدراج (i) في موضع إلو (الفا) بالتأنيب لمجموعة OH ؛ (ثا) في موضع أورو (الفا ولوس بيتا) بالتأنيب لمجموعة OH ؛ (ثبا) في موضع أورو (بيتا) بالتأنيب لمجموعة OH ، نظراً لانتقال موضع إلو (الفا) . (ثد) لا يحدث تفاعل ، ولا يصليح السيلول - بيتا المنشط أن ينشط مواضع بيتا الأخرى .



(ب) يردى اختزال مركبات الآزوت بواسطة LiAlH_4 أو $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ أو Sn ، HCl إلى تكوين الأمينات .



سؤال ٢٢- ٢٤ اذكر اسم الناتج ، ثم صنف تسليح المصنوعات في تفاعلات الاستبدال الألكتروليتي التالية :



(أ) ١ - خيل - ٤ - برومو نفتالين . تعمل ذرة البروم في موضع الخيل ، الأكثر نشاطاً ، بالحلقة المنشطة (ب) ١ - كلورو - ٢ - إيثيل نفتالين . ذرة الكربون C^٢ (وهي ألوغو ، وألها) يتم تنشيطها بواسطة مجموعة C₂H₅ وذلك لأن ذرة الكربون C^٢ ، وهي أيضاً ألها - ، توجد في موضع ألها بالنسبة لمجموعة C₂H₅ . (ج) ١ - (٢ إيثيل نفتالين) إيثيل كيتون . نفس السبب للموضع في (ب) . (د) ٤ - (١ - إيثيل نفتالين) إيثيل كيتون . نفس السبب للموضع في (أ) . (هـ) ١ - ثرو - ٢ - ميثوكسي نفتالين . نفس السبب للموضع في (ب) . (و) ١ - برومو - ٦ - ثرو نفتالين و ١ - برومو - ٧ - ثرو نفتالين . تؤدي مجموعة NO₂ إلى تقليل نشاط الحلقة ، وتحدث البرومة في مواضع ألها في الحلقة الأخرى .

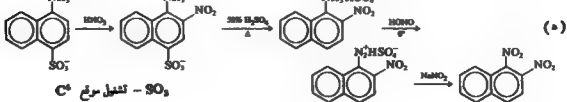
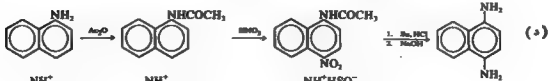
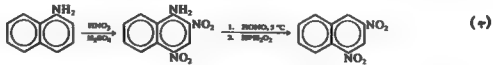
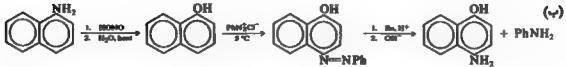
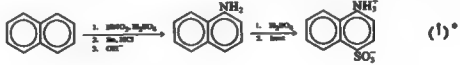
مسألة ٢٢ - ٢٥ اذكر أسماء النواتج ، وفسر أسباب تكثرت في التفاعل

٢ - إيثيل نفتالين + حمض كبريتيك ٩٦٪

مت (أ) ٤٠ م° ، (ب) ١٤٠ م° .

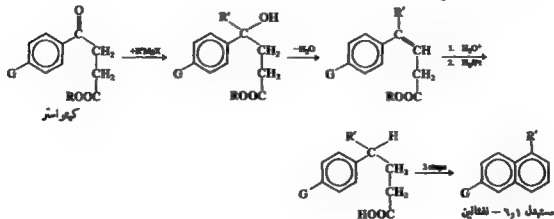
(أ) ١ - حمض ٢ - إيثيل ١ - نفتالين سلفونيك ، المجموعة للمنشطة توجه الاستبدال إلى موضع الألوغو التنشيط . (ب) حمض ٢ - إيثيل ٦ - نفتالين سلفونيك . تحلل سلفنة - يها - في درجات الحرارة العالية ، وفي الحلقة الأقل إعاقة - الناتج الديناميكي الحراري .

مسألة ٢٢ - ٢٦ كيف تحضر من النفتالين ومن أي كواشف أخرى : (أ) حمض نيفريك (حمض ٤ - أمين - ١ - نفتالين سلفونيك) ، (ب) ٤ - أمين - ١ - نافثول . (ج) ٢,١ - ثنائي ثرو نفتالين ، (د) ٤,١ - ثنائي أمين نفتالين ، (هـ) ٢,١ - ثنائي ثرو نفتالين . لا تكرر تحضير أي مركب .



SO₃ - تنشيط موقع C^٢

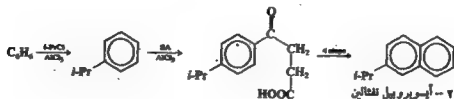
(أ) مركبات الفثالين المتعددة في موضع - ١١١١



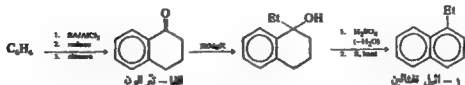
مسألة ٢٢-٢٧ استخدم طريقة هوارث لتخليق مشتقات النفتالين التالية من البزين ، وأى كوانت اليفاتية أو غير عضوية :
 (أ) ٢-إيسوبروبيل نفتالين ، (ب) ١-أثيل نفتالين ، (ج) ١-نيل - ٧-أثيل - نفتالين ، (د) ٦,١-نيل أثيل نفتالين ، (هـ) ١-نيل - ٤-أثيل - ٦-ميتوكسي نفتالين . (SA ترمز إلى أليهود سكيتيك) .

* التفاعلات التي يتم فيها إدخال مشتقات هـ هي الخرجية فقط .

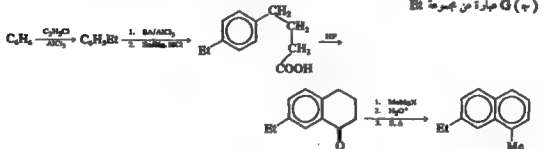
(أ) مجموعة إيسوبروبيل (i-Pr)



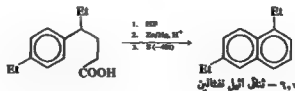
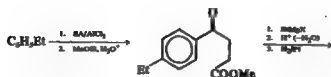
(ب) عبارة عن H



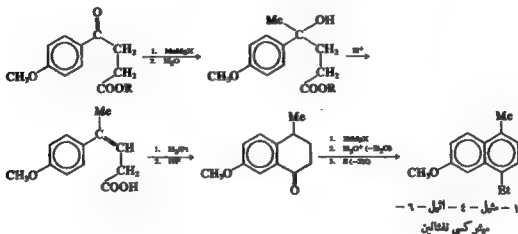
(ج) عبارة عن مجموعة Et



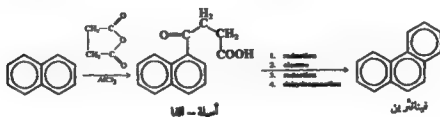
(د) مجموعة G عبارة عن



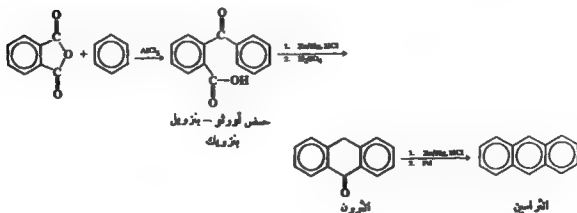
G جارة من مجموعة OCH_3 .



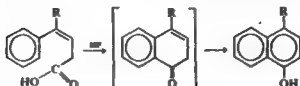
مسألة ٢٧-٢٨: استج المركب الناتج في تفاعل فريدل-كرافتس بين البنزين وأنيديد إيسيكليك ، وكذلك المركب الأروماتي الذي يتكون عند استكمال تخليق هوارث .



مسألة ٢٧-٢٩: ما هو ناتج تفاعل فريدل-كرافتس بين البنزين وأنيديد فثاليك ؟ ما هو المركب الأروماتي الذي يتكون عند استكمال تخليق هوارث ؟



مسألة ٢٢-٢٠ : لماذا تم درجة الحسنى غير الشح في مسألة ٢٢-٢٧ (د) ، (هـ) ، قبل انتقال الحلقة ؟
 * إننا تم انتقال الحلقة أولاً ، فإن الناتج يكون توتومر كيتو مركب $R-CH=O$ - ١ نأخذ



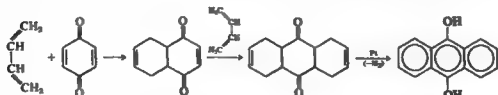
الأنتراسين والفينانثرين ANTHRACENE AND PHENANTHRENE

مسألة ٢٢-٢١ : اذكر أسماء مشتقات أحادي البروم لكل من (أ) أنتراسين ، (ب) فينانثرين .
 * نحدد المواضع المختلفة بالأحرف الإقرينية وكذلك بالأرقام كما هو موضح .



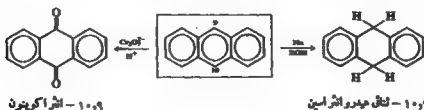
- (أ) توجد ثلاثة أيسومرات : ١-برومو ، ٢-برومو ، ٩-برومو أنتراسين .
 (ب) توجد خمسة أيسومرات : ١-برومو ، ٢-برومو ، ٣-برومو ، ٤-برومو ، ٩-برومو فينانثرين .

مسألة ٢٢-٢٢ : ما هو مشتق الأنتراسين ، الذي يخضع بتفاعل ديلز - ألدو بين مول واحد من فلورا - بنزوكيتون (مسألة ٢٠-٢٠) ، و ٢ مول من ٢،١-بيروتادين ؟ وضح خطوات التخليق .



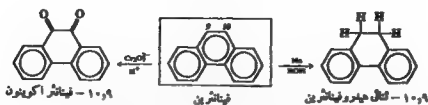
١٠،٩ - ثنائي هيدرو كسي أنتراسين

مسألة ٢٢-٢٣ : يتأكسد كل من الأنتراسين والفينانثرين (CrO_3^{2-}, H^+) إلى كوينونات ، كما أنها تختزل $(Na+ROH)$ إلى مشتقات ١٠،٩ - ثنائي هيدرو . اذكر أسماء وتراكيب هذه النواتج .



١٠،٩ - أنثراكينون

١٠،٩ - ثنائي هيدرو أنتراسين

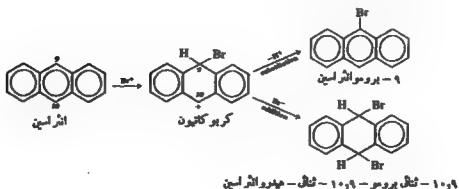
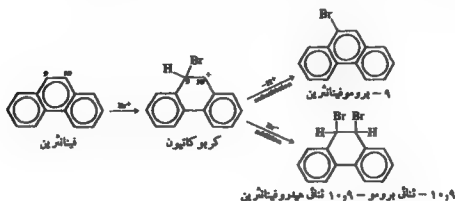


مسألة ٢٢-٢٤ غير انشطار الأثرية للبرات الكربون، C^{10} ، C^9 في التفاعلات المذكورة في مسألة ٢٢-٢٣.

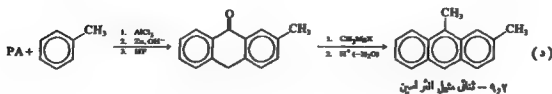
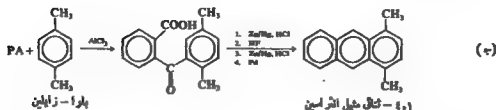
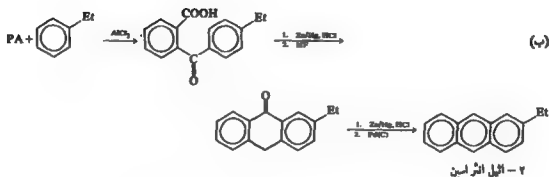
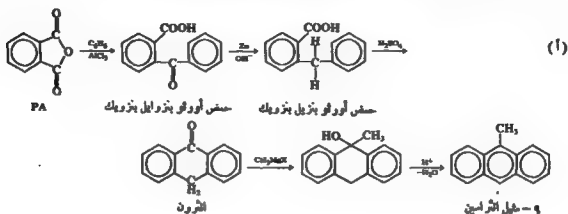
* كوى هذه التفاعلات إلى ترك حلقى بنزين لما طاقه رفين حوال $٣٠٠ (١٥٠ \times ٢) \text{ kcal mol}^{-1}$. ولو أن التفاعل حدث في إحدى الحلقات الطرفية، لتج من ذلك مشق كفتالين تكون طاقه رفته حوال $٢٥٥ \text{ kcal mol}^{-1}$. وتجبر مجموعتها قليل أكثر ثباتاً من مجموعة ثنائي واحدة.

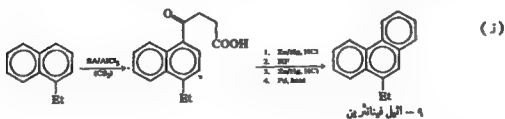
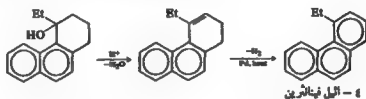
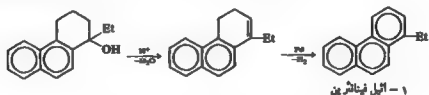
مسألة ٢٢-٢٥ عند درجات الحرارة المنخفضة، يدخل كل من الأثرسين والفيناتشرين في تفاعلات إضافة مع البروم في مواقع $C^{10}-C^9$ ، حل حين يحدث الاستبدال مع البروم، في درجات الحرارة العالية، في موضع C^9 . اذكر ميكانيكية الإضافة والاستبدال في كل من الأثرسين والفيناتشرين.

* يهاجم أيون البروم Br^+ موضع C^9 ليعطي كربوكاتيون في موضع C^{10} ، وهو الوسيط الأكثر ثباتاً. وعنه تكون هذا الكاتيون R^+ ، يتم الاضطرار بالمدلية الأروماتية aromatic sextet في كلا الحلقتين الأخرين. ويكون ناتج الاستبدال منه إزالة بروتون من C^9 ، حل حين يحدث الإضافة هجوم هيدروكسيل Br^- على ذرة الكربون C^{10} في الوسيط R^+ .



محاكاة ٢٢-٣٩ اذكر خطوات تخليق كل من : (أ) ٩-مethyl أنتراسين ، (ب) ٢-أثيل أنتراسين ، (ج) ٤-ثنائي مethyl أنتراسين ، (د) ٩,١٠-ثنائي مethyl أنتراسين ، (هـ) ١-أثيل فينانترين ، (و) ٤-أثيل-فينانترين ، (ز) ٩-أثيل فينانترين .
 * يتم استخدام SA ومزأ لأليهدريد المكسبك ، PA ومزأ لأليهدريد الفثاليك . وأفضل الطرق لتخليق مشتقات الأنتراسين تكون من طريق تعامل مستبدلات البزين مع PA ، وتعتبر مشتقات الفينانترين . من مشتقات الفثالين و SA .



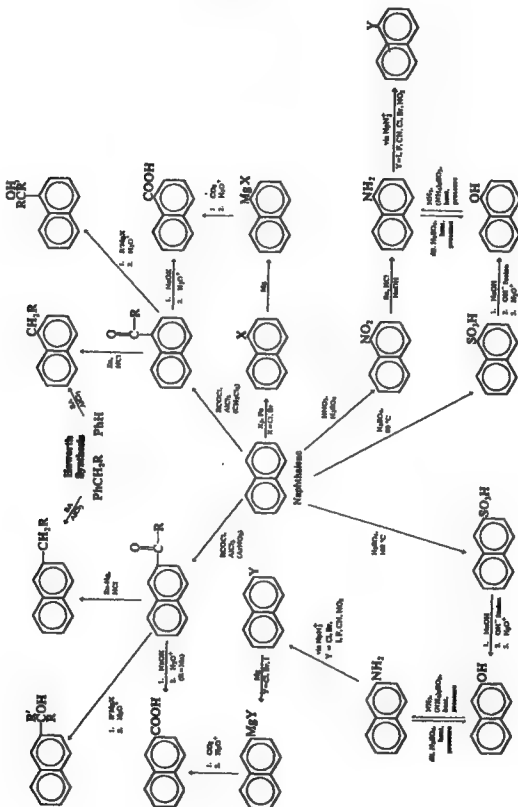


٢٢ - موجز تفاعلات التخليق

انظر شكل ٢٢ - ٧ ص ٤٨٧ .

مشتقات النفتالين

مشتقات بيتا النفتالين



شكل ٢٧ - ٧

مسألة ٢٢-٤٠ ملهى نواتج أكسدة كل من (أ) حمض الالم - نالتوك ، (ب) الالم - نالتوك ؟

* (أ) حمض ٢,١-بزين ثلاثى كربوكسليك ، (ب) حمض ثلاثيك (انظر مسألة ٢٢-١٤) .

مسألة ٢٢-٤١ ملهى للمركبات التى تنتج عند معالجة املاح الليمازونيوم بالهوا - طلوبدين بمحمق يرونز انتماس ؟

* ٤١-٤ - ثلاثى ميل بل نيل (تقابل جاترمان) .

مسألة ٢٢-٤٢ ملهى المركب الايتالى الذى يمكنك استعماله فى تقابل اولمان لتصغير حمض ٤,١-٤ - ثلاثى ثرو - بل نيل

- ٢,٢-٤ - ثلاثى الكربوكسليك ؟

• حمض ٢-٢-٥ - ثروبزويك .

مسألة ٢٢-٤٣ اذكر الناتج الرئيسى فى التفاعلات التالية (أ) تيمين كيريتات الالم - تفيل لونيوم ، (ب) حمض الالم

ناهيك + HNO_3 .

* (أ) حمض نفتاينريك (حمض ٤ - امينو - ١ - نفتالين ملفونيك) ، (ب) حمض ٥ - ثرو - ١ - نالتوك .

مسألة ٢٢-٤٤ ملهى مركب (A) ، $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ، بالأكسدة المطفلة مركب (B) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ ، الذى يعطى بالأكسدة القوية

مركب (C) ، $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6$ ، والذى يبلغ مكانه ثماده ٧٠ . اترح تراكيب لكل من (A) ، (B) ، (C)

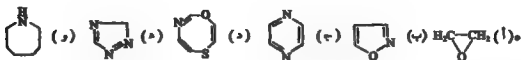
* (A) مركب بل نيل يعطى حل مجموعى شيل متصلين بنفس الحلقة . (B) حمض بل نيل ثلاثى الكربوكسليك متصل فيه

مجموعها COOH بنفس الحلقة . (C) حمض بزين ثلاثى الكربوكسليك .

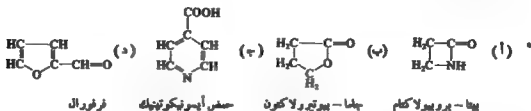
مسألة ٢٢-٤٥ اذكر خطوات تحضير DDT ، $\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CHCl}_2$ ، من الكلورال (ثلاث كلورو استالدهيد)

وكلورو بزين فى وجود حمض الكبريتيك .



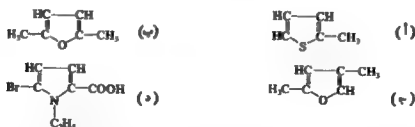


مسألة ٢٢-٢٣ اكتب الصيغ التركيبية والامداد المختارة لكل من (أ) أزيغيتين - ٢ - لون ، azetidine - 2 one (ب) أوكزولان - ٢ - لون ، (ج) حصف أزيغيتين - ٤ - كربوكسليك ، (د) أوكزول - ٢ - كربوكساليك (٢ - فورميل أوكزول) .



٢٢ - ٢٣ المركبات العطالية غير المتجانسة الأروماتية خماسية الحلقة فيوران (O) ، ثيوفين (S) ، وبيزول (N) .

مسألة ٢٢-٢٤ اذكر أمداد المركبات التالية ، مستخدماً (١) الأعداد ، (٢) الأحرف الإفرينية .



(أ) ٢ - ميثيل ثيوفين (٢ - ميثيل فيول) أو الما - ميثيل ثيوفين ، (ب) ٤,٢ - ثنائي ميثيل أوكزول (٥,٢ - ثنائي ميثيل فيوران) ، ٥,٢ - ثنائي ميثيل فيوران (ج) ٤,٢ - ثنائي ميثيل فيوران أو الما ، بيتا ثنائي ميثيل فيوران ، (د) حصف ١ - أثيل - ٥ - برومو - ٢ - بيرول كربوكسليك أو حصف ٢ - أثيل - الما - برومو - الما - بيرول كربوكسليك (حصف ٢ - أثيل - ٢ - برومولاكتون - ٥ - كربوكسليك) .

مسألة ٢٢-٢٥ اكتب تراكيب كل من (أ) ٢ - بيذول ثيوفين ، (ب) حصف ٣ - فيوران سلفونيك ، (ج) الما ، بيتا ثنائي كلورو بيرول ، (د) ٤ - برومولاكتون - ١ - أوكزول - ٥,٣,٢ - تريلاكتون

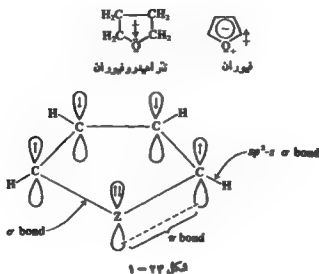


مسألة ٢٢-٢٦ كيف تفسر أروماتية كل من الفيوران والبيزول والثيوفين ، والتي تكون جزئياتها سميعة ، وزوايا رابطاتها .

انظر شكل ٢٣ - ١. تستخدم ذرات الكربون الأربعة ، ولفرة الخافضة Z الأوربالات الذرية المحيطة فوق لتكون دوايل سيجما. ولكل ذرة كربون أورب탈 σ يحوي كل الكترون واحد ، ولفرة الخافضة Z أورب탈 σ يحوي كل الكترونين. وتتوازي أوربالات π الخمسة مع بعضها ، وتتداخل جانبياً لتشكل نظام π حلقي π من ستة الكترونات π . وهذه المركبات أروماتية ، لأنها تحوي كل من ستة الكترونات π ما يحقق ما يسمى من قاعدة هوكل $4n + 2$ ، وهي تعد لتشكل الذرات الخافضة.

مسألة ٧٢-٧ كيف تفسر قيم عزم الازدواج التالية : فيوران ، ٧، D (بمبدأ من الأكسجين) ؛ ترواندروفيوران ، ١٧، D (تجاه الأكسجين) .

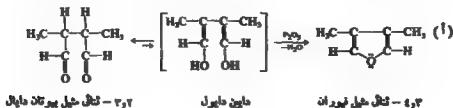
تتطلب السالبة الكبرى للأكسجين في مركب تتراهيدروفيوران في توجبه مزم الرقعة C=O نحو الأكسجين. أما في الفيوران
فقدرة لامركزية زوج من الإلكترونات من الأكسجين إلى جبل ذرات كربون الحلقة سالبة والأكسجين موجبة ؟ وهذا يكون المزم
بعداً عن الأكسجين .

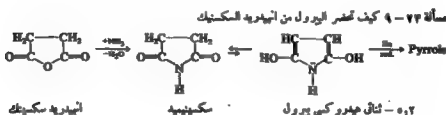
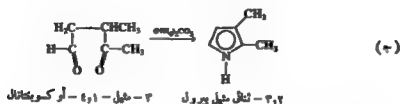
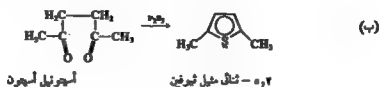


2. المحكمة

مسألة ٢٢-٨ تحضر مركبات البيروكسيدات والبيروكسيدات ، بفسفين مركبات ١،٢ - ثنائي الكربونيل مع P_2O_5 ، P_2O_6 على الترتيب . ماهو المركب الكربونيل المستخدم في تحضير (أ) ١،٢ - ثنائي ميثيل بيروكس ، (ب) ١،٢ - ثنائي ميثيل ثيوكس ، (ج) ٢،٢ - ثنائي ميثيل بيروكس ؟

ذرات کربون مجموعہات الکاربونیل ، تصبغ ذرات کربون الفا ف المربک الحلی غیر المتجانس .

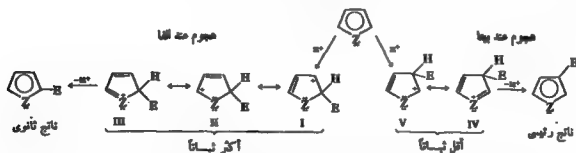




الخواص الكيميائية :

مسألة ٢٢ - ١٥ (أ) عل شوء اثبات التناسل الوسيط ، فسر السبب في مهاجمة الألكترونيل (E^+) لموضع الألفا بدلا من موضع البيتا ، في كل من البيروك والفيوران والثيوفين (ب) لماذا كانت هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة أكثر نشاطاً تجاه هجوم E^+ من البنزين ؟

• (أ) كل من الحالة الانتقالية والوسيط المتكون بواسطة هجوم - ألفا ، عبارة عن هجين من ثلاثة من تراكيب الرنين التي تكون طاقتها أقل ، أما الوسيط المتكون بواسطة هجوم - بيتا ، فهو أقل ثباتاً وطاقته أعلى لأنه عبارة عن هجين من اثنين من تراكيب الرنين . I ، II كذلك عبارة عن كربو كاتيونات البنية أكثر ثباتاً . ψ ليس ألياً .



(ب) يميز هذا إلى تركيب الرنين III ، وفيه تكون Z موجبة الشحنة ، ويكون لجميع ذرات الحلقة ثمانية من الألكترونات . ويكون نشاط هذه المركبات الحلقية غير المتجانسة متشابهاً لنشاط PhNH_2 ، PhOH .

مسألة ٢٢ - ١١ فسر السبب في أن البيروك ليس قاعدياً .

• يشترك زوج الألكترونات غير المرتبطة الموجود على النيتروجين مكوناً سداسية أروماتية aromatic sextet وعند إضافة حفص إلى النيتروجين فإنه لا يمنع هذا الانتشار ، وينتفي على الأروماتية .

مسألة ٢٢-١٧ اذكر نوع التفاعل ، ثم اذكر تركيب واسم الناتج المتكونة من : (أ) فurfural وميدروكسيد البوتاسيوم
المائي المركز ؛ (ب) فيوران مع (i) $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{ONO}_2$ (نترات الأسجول) ، (ii) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ، BF_3 ثم الماء
(iii) $\text{CH}_3\text{COONk}\cdot\text{HgCl}_2$ ثم I_2 ؛ (ج) بيروكسيد SO_3 وفيريدين ، (ii) $\text{KOH}\cdot\text{CHCl}_3$ ، (iii) $\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$ ،
(iv) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot\text{Br}_2$ ؛ (د) ثيونين مع (i) H_2SO_4 ، (ii) $\text{CH}_3\text{COONO}_2$ ، (iii) Br_2 في البنزين .

(أ) تفاعل كاتيزارو :



فيورات البوتاسيوم



كحول فurfuryl

(ب) (i) النيرة ؛ ٢ - ثيوفوران



(ii) الأسطة ؛ ٢ - أسجول فيوران



(iii) الزليقة ؛ ٢ - فيوران كلوريد الزليقيك ، ثم أسجول HgCl_2 لتكوين ٢ - يودو فيوران

(ج) (i) السلفة ؛ ٢ - بيروكسيد سلفونيك .



(ii) إدخال مجموعة الفورميل لرابر - ثيان ؛ ٢ - بيروكسيد

كربوكسالدهيد (٢ - فورميل بيروكسيد) .



(iii) الازودواج ؛ ٢ - ثيل آزوبيرول



(iv) البيرمة ؛ ٢,٣,٤,٥ - رباعي بروكسبيروكسيد

(د) (i) السلفة ؛ ٢ - ثيونين ؛ ٢ - سلفونيك



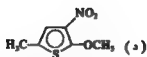
(ii) النيرة ؛ ٢ - ثيوفورين



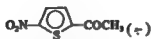
(iii) البرومة ١، ٢، ٤ - ثنائي برومو ثيوفين . (الكبريت أقل نشاطاً من كل من البرول والثيوران) .

مسألة ٢٢-١٣ اكتب تراكيب نواتج النيرة الأحادية المركبات التالية ، ثم فسّر تكوينا : (أ) ٢- ثروبيروول ، (ب) ٢- ميثوكسي ثيوفين ، (ج) ٢- أسيتيل ثيوفين ، (د) ٥- ميثيل - ٢- ميثوكسي ثيوفين ، (هـ) حمض ٥- ميثيل ثيوران - ٢ - كربوكسيليك .

* (أ) النيرة عند C^5 لصل ١، ٢ - ثنائي ثروبيروول . وبعد النيرة ، تصبح C^5 هي C^3 وكذلك تصبح C^3 هي C^4 . والنيرة عند C^3 قد تكون وسيطاً به شحنة موجبة على C^5 ، التي ترتبط بها مجموعة NO_2 - الجاذبة للإلكترونات .



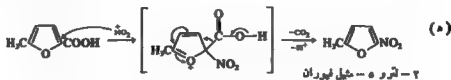
٢- إيثوكسي - ٣- ثرو - ٥- ميثيل ثيوفين
(دولوفيمية OCH_3 وهي أكثر لو
تنشيطاً من CH_3)



٢- أسيتيل - ٥- ثرو ثيوفين
(مجموع ١١١)



٢- ثرو - ٣- ميثوكسي ثيوفين
(لها ولودولوفيمية OCH_3)



مجموع NO_2 يحدث عند C^5 ، ثم يليه إزالة H^+ ، CO_2 .

مسألة ٢٢-١٤ اذكر أسماء النواتج المتكثرة عند المعالجة الحفزية لكل من (أ) ثيوران ، (ب) بيروول .

(ثرايديروثيوران ، أوكتراسيكلوپنتان ، أوكترولان) .



(أ) *

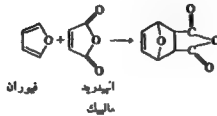
(بيروولين ، آزاسيكلوپنتان ، آزولين) .



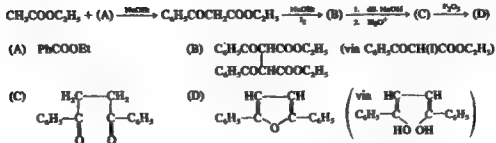
(ب)

مسألة ٢٢-١٥ اذكر ناتج ديلز - Alder من تفاعل الثيوران مع إبيهدريد ماليك .

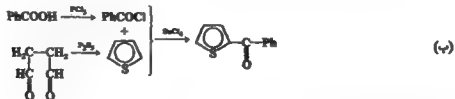
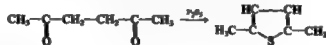
* الثيوران هو أقل المركبات أروماتية من بين المركبات الحلقية غير المتجانسة عطسية الحلقية ، وهو يملك مثل الهالوجين تجاه الهالوجينيلات القوية .



مسألة ٢٢ - ١٩ من تركيب المركبات من (A) إلى (D) .

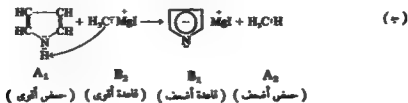


مسألة ٢٢ - ١٧ استخدام مايلز من الكولف غير الضرورية لتفسير (١) أ، أ، أ - ثلاث جيل ثيوفين من $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ،
 (ب) فيل ٢ - ثيوئيل كيون من $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \cdot \text{PhCOOH}$



مسألة ٢٢ - ١٨ اذكر نتائج تفاعل اليود مع (١) I_2 في محلول KI لائي ، (ب) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{HCl}$ متبعة بالتصل للآل ،
 CH_3MgI (ج)

(١) $\text{I}_2, \text{KI}, \text{Py}$ - رباعي يود يودول . (ب) أ - أجيل يودول (انظر مسألة ٢١ - ٢٠) . (ج) .



٢٢ - ٢ المركبات العطرية غير المتجانسة سداسية الحلقة

المركبات التي بها ذرة خالفة واحدة - البيريدين :

مسألة ٢٢-١٩ اكتب الصيغ التركيبية لأيسومرات مثل بيريدين ، ثم اذكر أملاحها .

* توجد ثلاثة أيسومرات .



٢ - أوجما - مثل بيريدين
(أوجما - بيكولين)



٣ - أوجما - مثل بيريدين
(أوجما - بيكولين)



٤ - أوجما - مثل بيريدين
(أوجما - بيكولين)

مسألة ٢٢-٢٠ (أ) كيف تفسر أروماتية البيريدين . وهو تركيب مسعى زوايا روابطه ١٢٠° . (ب) هل البيريدين قاعدة ؟
فسر ذلك . (ج) فسر السبب في أن البيريدين (أروماتيك) أكثر قلوية من البيريدين .

* (أ) البيريدين (أروماتيك) هو ثرين البنزين المعنى على التتوحيين ، ولكليهما نفس الصورة الأروماتية ، (شكل ١-١٠ ، ١-٢) . وتوفر الروابط الثلاثة الثلاث من الإلكترونات لتكوين نظام π لامتزاجي . تمسحاً مع قاعدة هوكل .

(ب) نعم . والبيريدين ، بخلاف البيرول ، لا يحتاج إلى زوج الإلكترونات غير المرتبطة لذرة التتوحيين ، في تكوين السداسية الأروماتية . وفي هذا الزوج من الإلكترونات تمسحاً للارتباط مع الأحاسس .



تتوحيين قيو (قلوية في صفة و)
بيريدين

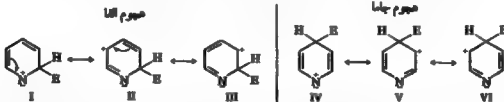


تتوحيين قيو (زيادة في صفة و)
بيريدين

(ج)

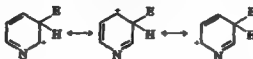
وكما قلت صفة و في الأوربتال المعنى على زوج الإلكترونات غير المرتبطة ، زادت قلوية هذا الموقع .

مسألة ٢٢-٢١ اشرح السبب في أن البيريدين (أ) يدخل في استبدال الكتروليل مع موضع أوجما ، (ب) أقل نشاطاً من البنزين .
* (أ) أيونات R^+ الناتجة من هجوم B^+ على مواضع أوجما - أو أوجما - في البيريدين تحتل بترتيب (I, IV) وفيها تحمل ذرة التتوحيين شحنة موجبة ، وبها ستة إلكترونات . وهذه التراكيب حالة الطاقة .



ومع حدوث هجوم - أوجما ، تتوزع الشحنة الموجبة لوسيط على ذرات الكربون فقط . والشحنة الموجبة على ذرة كربون بها ستة إلكترونات ، لانتفيه في صم ثباتها الشحنة الموجبة على ذرة التتوحيين . ذات الإلكترونات الستة وذلك لأن ذرة التتوحيين أكثر سلبية من ذرة الكربون . ويصل استبدال - أوجما الإلكترونات وسطي أكثر ثباتاً .

صورم - يها

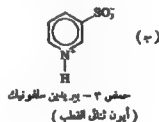


(ب) يقوم التروجين بسحب الإلكترونات بالإزاحة التأثيرية مما يقلل من ثبات تركيبات R^+ الوسيطة ، المتكونة من البيرودين .

مسألة ٢٢-٢٣ اذكر الصيغ التركيبية وأسماء النواتج المتكونة عند تفاعل البيدين مع (أ) البروم عند ٢٠٠°C ؛ (ب) H_2SO_4 و KNO_3 عند ٢٠٠°C ؛ (ج) KOH ؛ (د) H_2SO_4 عند ٢٥٠°C ؛ (هـ) $\text{AlCl}_3/\text{CH}_3\text{COCl}$ ؛ (و) KOH (تبادل الملح المتكون)



(د) لا يحدث تفاعل . ونشاط البيدين القليل يجعله لا يذبل في أسية فريدل - كرافس



مسألة ٢٢-٢٣ قارن ثم فسر الفرق في النشاط بين كل من البيدين والبيرول ، تجاه الاستبدال الألكتروفي .

* البيرول أكثر نشاطاً من البيدين لأن وسيطه يكون أكثر ثباتاً . ويصير الوسيط في كلا الحالتين حل ذرة تروجين موجبة الشحنة . ومع ذلك ، يعتبر وسيط البيرول ثابتاً نسبياً ، لأن كل ذرة تكون لها ثمانية كاملة ، على حين يعتبر وسيط البيدين قليل الثبات جداً ، لأن ذرة التروجين فيه لا يميل بها إلا ستة إلكترونات فقط .

مسألة ٢٢-٢٤ إذا كانت أكسدة الحلقة الأروماتية عبارة عن هجوم الكتروفي ، فما هو الناتج المتوقع عند أكسدة الـ ١-٢ ثيل بيردين ؟

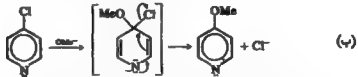
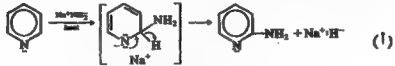
* حلقة البيدين أقل نشاطاً ، وتأكسده حلقة البينزين إلى حمض الـ ١-٢ بيكرليك ($\text{HO}-\text{NC}_2\text{H}_4\text{COOH}$) .

مسألة ٢٢-٢٥ ما هو الناتج المتكون عند تيرة ٢-٣ أمينوبيردين ، وماعى الظروف المستعملة في التفاعل ؟

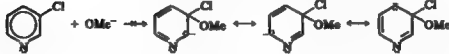
* الناتج هو ٢-أمين-٥-٣ ثيلبيردين ، لأن الاستبدال يحدث أسبقاً عند موضع يها ، وهو أقل إمالة لرائياً كما أنه يوا بالنسبة لمجموعة NH_2 . وظروف التفاعل هنا أكثر اعتدالاً من تلكها في سالة البيدين لأن مجموعة NH_2 مجموعة نشطة .

مسألة ٢٢-٢٦ اشرح السبب فيما يلي (أ) يحل البيدين ، NaNH_2 الـ ١-٢ أمينوبيردين ، (ب) يحل ٤- كلورو-٣-بيردين ، NaOMe ؛ (ج) لا يتفاعل ٣- كلورو-٣-بيردين ، NaOMe ؛ (د) يتفكك بيردين ، (هـ) لا يتفاعل ٣- كلورو-٣-بيردين ، NaOMe .

* تفاعل ذرة التروجين السالبة للألكينات ، المجموع بواسطة النيوكليوفيلات القوية في مواقع الفنا ، وجملاً . ويتم تجميع الكربينون الوسيط بالتشاور الشحنة السالبة إلى ذرة التروجين سالبة الكهربية . ويحول الكربينون الوسيط بسرعة إلى الحلقة الأروماتية الثابتة عن طريق التخلص من H^- في (أ) أو : H^- في (ب)



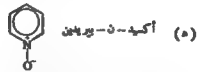
(ج) لا يملك مجموع بيتا النيوكليوفيل وسيلاً به شحنة سالبة على ذرة التروجين



مسألة ٧٧-٧٨ اذكر النتائج المتوقعة عند تعامل اليريدين مع (أ) BMe_3 ، (ب) H_2SO_4 ، (ج) EtI ، (د) $t-BuBr$.



* يريدن أمين ٣ مولي . (أ) $C_6H_5NH_2-BMe_3$ ، (ب) $(C_6H_5NH_2)_2SO_4^+$ ،
كبريتات اليريدنيوم ؛ (ج) $[C_6H_5NH_2-BMe_3]^+$ ، يوريد - ن - أنيل يريدنيوم ؛ (د) $C_6H_5NH_2^+Br^-$ ،
 $Me_2C=CHMe$ يدخل المالحيد ٣ في تفاعل إزالة بدلاً من استبدال $Me_2C=CHMe$ ؛



مسألة ٧٧-٧٨ لترتيب النشاطات التالية :

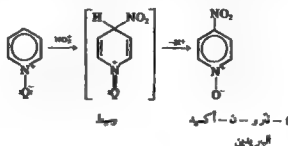
(أ) تفاعل H_2O^+ : ٦٧٢ - ثنائي ميثيل يريدن (٦٧٢ - لوتيدن) < يريدن

(ب) تفاعل حمض لويس BMe_3 : يريدن < ٦٧٢ - لوتيدن .

(أ) مجموعات الأكسجين مائعة للألكينات بالإزاحة ، وهي أقوى الفاعلة . (ب) BMe_3 أكبر حجماً من H_2O^+ وتقوم بمجموعات الميثيل المرتبطة بذرني الكربينون C^+ ، C^+ والمجموعة بذرة التروجين بإمالة اقتراب BMe_3 ، مما يجعل ٦٧٢ - لوتيدن أقل نشاطاً من اليريدن . ويظهر هذا مثلاً لفرق الجبهة (Front strain) F-strain

مسألة ٧٧-٧٩ تارن بين النتائج المتوقعة عند تفاعل اليريدن وأكسيد - ن - يريدن ، ثم قرر تكون كل منها .

تم تهيئة البرينين ، تحت الظروف المشددة ، في موضع بيتا فقط (انظر مسألة ٢٢ - ٢٣ (ب)) . وتم تهيئة أكسيد ن-برينين بسهولة في موضع جيلما ، ويكون الوسيط الناتج من هذا المجهزم ثابت جداً ، لأن جميع الفترات تكون محاطة بجاليات من الإلكترونات . وهناك ن-أكسيد سلك أيون الفينوكسيد $C_6H_5O^-$ (ص ١٥٢) .

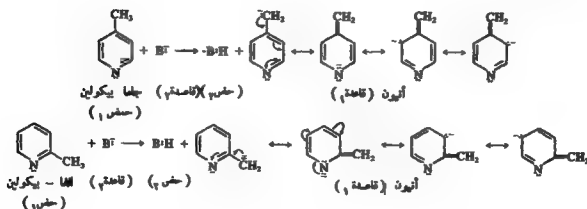


مسألة ٢٣ - ٣٠ يتحول ن - أكسيد البرينين إلى البرينين بواسطة PCl_5 أو بواسطة الفرك وحض . استخدم هذا التفاعل لتعطير ٤ - ابرومو برينين من البرينين .

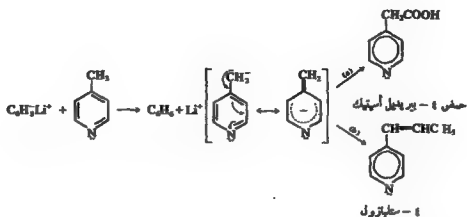


مسألة ٣١ - ٣٣ كيف تملك أن مجموعات الكل في كل من الفنا - وجيلما - ييكونين (طيل برينين) ، أكثر حسية من مجموعة الكل في الفلورين ؟

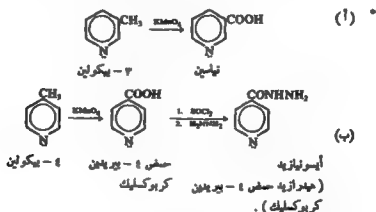
* تفاعل الييكونينات مع الفلور القوية لتسلي أنيونات طيلة بالرئين ، جاشعة ساقية حل فرة الفلورين .



مسألة ٣٣ - ٣٣ اذكر النتائج المتوقعة عند تفاعل جيلما - ييكونين مع C_6H_5CHO ثم مع CO_2 ثم H_2O^+ :
(ب) C_6H_5CHO ثم H_2O^+ .

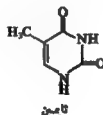
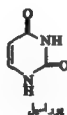
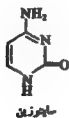


مسألة ٢٢-٢٣ كيف تخضع مركبات البيرولين (أ) القيتلين نياسين (حمض ٢- بيريدين كربوكليك) . (ب) البقار
 الفصاد للورن أيسونيتازيد (هيدرازيد حمض ٤ - بيريدين كربوكليك) ؟



المركبات التي بها ذراتان مختلفتان . البيريدين (مسألة ٢٣-١) (و) .

توجد ثلاثة بيريدينات ضمن مكونات الأحماض النووية . وتوجد في صورها الكيوتية الأكثر ثباتاً ، وهي سايجوزين واوراسيل
 وثايمين :



٢٢ - ٤ الأنظمة مكافئة العطريات

يحتوى كثير من المركبات العطرية غير المتجانسة ، ذات الأهمية البيولوجية ، حل أنظمة عطرية متجانسة "fused" (مكافئة) . وتوجد الحلقات المكافئة أدينين ، وجوانين فى الحمض النووى DNA (مع السايتوزين ، و - ثايميل سايتوزين ، والثايمين) ، وكذلك فى الحمض النووى RNA (مع السايتوزين ، واليوراسيل) .



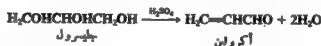
الكينولين (٢,٣ - بنزوبيردين ، ١ - آزأ نثالين) .

مسألة ٢٢ - ٢٤ : ما هو الحمض ثنائى الكربوكسيل الذى يتكون منه أكسدة الكينولين ؟
* حلقة البيريدين أكثر ثباتاً

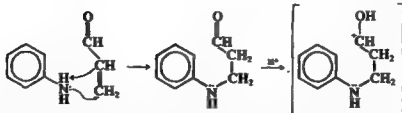


١ - تقليل سكراوب Skraup Synthesis

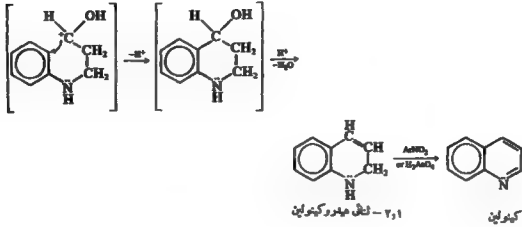
خطوات تفاعل الأنيلين والجليسرول والنيتروبنزين هي :
(أ) نزع الماء من الجليسرول ليعطى الأكرولين (بروبينال) .



(ب) إضافة من نوح - مايكل (ص. ٢٢٩) .

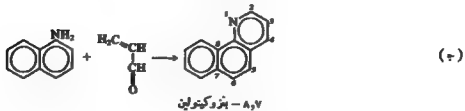
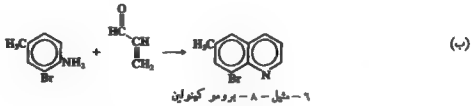
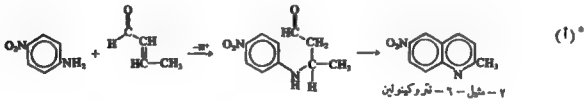


(ج) إقتال الحلقة هجوم ذرة الكربون الألكتروغلبية لمجموعة الكربونيل حل الحلقة الأروماتية فى موضع لوفو بالنسبة لمجموعة -NH- للمادة للألكتروليتات . ويتم نزع الماء من الكحول ٢* المتكون بواسطة الحمض القوي ليعطى ٢,١ - ثنائى هيدروكينولين .



(د) يقوم النتروبنزين بأكسدة ثنائي هيدروكينولين إلى المركب الأروماتي كينولين ، ويتحول النتروبنزين إلى الأمين الذي يتفاعل مع مزيج من الإكروين . ويتم بهذه هذا التفاعل الذي كثيراً ما يكون حيداً ، بإضافة كبريتات المذيبات .

مسألة ٢٢-٢٤ أذكر ناتج سكراب من (أ) بلوا - نثرو أنيلين وكروتونالدهيد (قراسي - $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$) ،
(ب) ٢ - برومو - ٤ - أمينو تولوين والجلوسول ، (ج) ١ - أمينو فلانين والجلوسول .

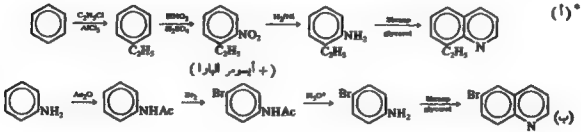


مسألة ٢٢-٢٦ أذكر الام والصيغة التركيبية لناتج تفاعل سكراب بين الجلوسول وكل من (أ) أوفو - ثنائي ثنائي الأمين ،
(ب) ميتا - ثنائي ثنائي الأمين .



(المخلفات ذات الخطوط السوداء المثبتة مسبقاً مركبات ثنائي أمينو بنزين).

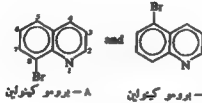
مسألة ٢٢-٢٧ مبدئاً بالبنزين أو الأنيلين ولأي كواشف غير مضوية أو اليهائية ، اذكر تخطيطاً لكل من (أ) ٨ - أنيل كينولين ، (ب) ٦ - برومو كينولين .



٢ - التكمي : ٢

مسألة ٢٨-٢٩ اذكر النتائج المتوقعة من (أ) البرومة الأحادية الكينولين ، (ب) الاعتزال الحفزي الكينولين بواسطة ٢ مول من الهيدروجين .

(أ) * (تعرض مجموعة التمثيل الأكثر نشاطاً لحجوم E^+ في موضع - الفنا ، سلبية



(ب) يسجل اعتزال حلقة البرينين الأكثر تقصاً في الألكترونيات .



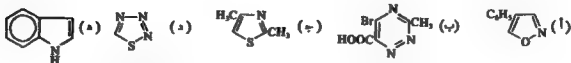
١,٢,٣,٤-تتراهيدروكينولين

مسألة ٢٩-٣٠ اذكر تركيب نواتج تعامل الكينولين مع (أ) H_2SO_4, HNO_3 ؛ (ب) $NaNH_2$ ؛ (ج) $PhLi$.

(أ) * ٥ - نثرو ، ٨ - نثروكينولين ، (ب) ٢ - أمينو ، ٤ - أمينو كينولين (يسجل الكينولين مثل البرينين ، في استبدال ليوكينولين في موضع ٢ ؛ ٤ ؛ ٦) ؛ ٢ - نثرو كينولين .

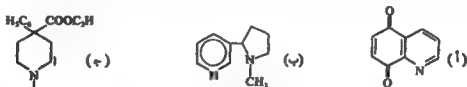
مسائل إضافية

مسألة ٢٢-٤٠ أذكر الأسماء النظامية لكل من :

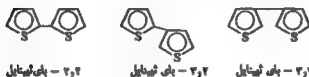


(أ) ٤ - فليل - ٢,١ - أوكسازول ، (ب) حمض ٣ - ميثيل - ٥ - برومو - ٤,٢,١ - تريازين - ١ - كربوكسيليك ،
(ج) ٤,١,٢ - ثنائي ميثيل - ٣,١ - ثيازول ، (د) ٤,٢,١,٣ - ثيازول ، (هـ) ٢,١ - ثيازول (ألفا) .

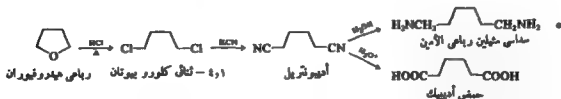
مسألة ٢٣-٤١ أذكر الصيغ التركيبية لكل من (أ) كينولين - ٨,٥ - كوينولين ، (ب) ١ - ميثيل - ٢ - بيريديل (بيرولين - نيكوتين) ، (ج) ٤ - ن - ميثيل - ٤ - فيل - ٤ - كينولين - ٤,٢,١ - بيريديل (بيرولين - نيكوتين) .



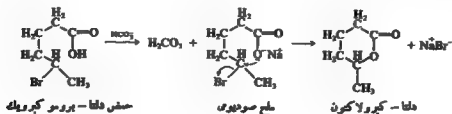
مسألة ٢٣-٤٢ ما هو عدد مركبات ثيوفيل - ثيوفين (باي ثينيل) المحصلة



مسألة ٢٣-٤٣ اشرح التفاعلات المستعمدة في تحضير كل من سداسي الثيانين رباعي الأمين وحمض أدبيك من رباعي هيدروفوران (المستعمدة في تحضير ثايون ٦٦) .

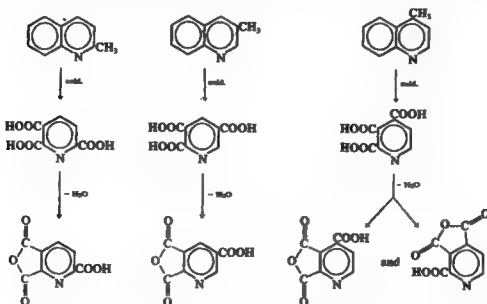


مسألة ٢٣-٤٤ ما هو المركب الحلقى غير المتجانس الذي يتكون عند معالجة حمض دلفا - برومو كبرويك بمادة متعادلة NaHCO_3 حل



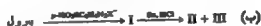
مسألة ٢٢-٤٥ أي من مركبات ثيل كينولين يمكن أكسدة إلى حمض ثلاثي الكربوكسيل ، ثم يمكن تحويله بعد ذلك إلى اثنين من أميدريدات الأحماض الكربوكسية ؟

* إذا كانت مجموعة الثيل متصلة بحلقة البنزين ، فإن الأكسدة تعطي حمض ٣,٧ - بيريدين ثنائي الكربوكسيل فقط مهما كان موضع هذه المجموعة . وإذا كانت مجموعة الثيل متصلة بحلقة البيريدين فإن هناك ثلاثة أحماض ثلاثية الكربوكسيل محتملة :

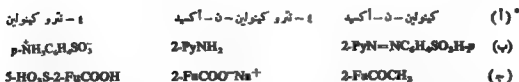


وتم الحصول على اثنين من الأميدريدات من ٤ - ثيل كينولين .

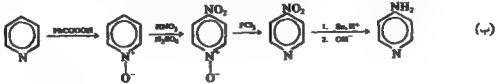
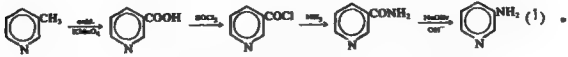
مسألة ٢٢-٤٩ أكتب المركبات اللازمة على الأرقام التالية



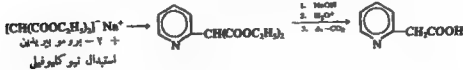
I II III



مسألة ٢٢-٤٧ كيف نحضر (أ) ٣ - أمينو بيريدين من بيتا - بيكولين ، (ب) ٤ - أمينو بيريدين من البيريدين ، (ج) ٨ - هيدروكسي كينولين من الكينولين ، (د) حمض ٥ - ثيول - ٢ - ثيوران من الثيوران ، (هـ) حمض ٢ - بيريديل أسيتيك من البيريدين .



(تقريباً مجموعة الكربوكسيل إلى ثبات الحلقة تجاه الكسر بالحامض عند رابطة الأثير).



مسألة ٢٢-٤٨ (أ) اشرح السبب في أن البيران (مسألة ٢٢-١) (د) غير أروماتي. (ب) ما هي الصيغ التركيبية التي تجعل أروماتياً من الناحية النظرية؟

١) توجد هناك ستة الكبرونات : ٤ من رابطة π ٢٠ من ذرة الأكسجين ، ومع ذلك فإن ذرة الكربون C^6 وتجهيزها sp^3 لا يتوافق بها أورتال p لاستكمال التداخل الخلفي لأورتالات p . (ب) حول ذرة الكربون C^6 إلى أيون كربونيوم . ويحصل تهجين C^6 في هذه الحالة إلى sp^2 مما يوفر بها أورتال p عاليًا يصلح للتداخل الخلفي .

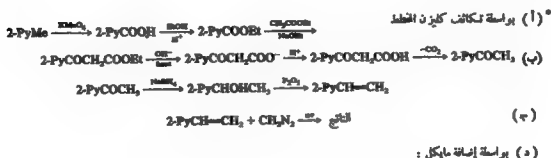
مسألة ٢٢-٤٩ كيف يمكن التمييز بين البيريدين والبيريدين بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء ؟

١) البيريدين به رابطة $\text{N}-\text{H}$ وهي تتصع عند 3000 cm^{-1} ، ورابطة $\text{H}-\text{C}(\text{sp}^2)$ لها امتداد تحت 3000 cm^{-1} . البيريدين لا توجد به رابطة $\text{N}-\text{H}$ ، وله امتداد $\text{H}-\text{C}(\text{sp}^2)$ أعلى من 3000 cm^{-1} ، وكذلك امتداد $\text{C}=\text{N}(\text{sp}^2)$ بالقرب من 1600 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} على الترتيب . وتظهر ذبذبات الحلقة الأروماتية بالقرب من 1400 cm^{-1} ، 1300 cm^{-1} ، و 1100 cm^{-1} . وتختطف القبة المشعة عند 700 cm^{-1} باختلاف الاستبدال في حلقة البيريدين .

مسألة ٢٢-٥٠ كيف يمكن طيف الرنين النووي المغناطيسي أن يميز بين الألباين والبيريدين والبيريدين ؟

١) مجموعة NH_2 في الألباين مجموعة ممتعة للإلكترونات ، وهي تفسر ذرات الهيدروجين الأروماتية وإزاحتها الكيميائية هي ٨ = δ (الإزاحة الكيميائية للبرزين هي $\delta = 7.3$) . أما ذرة النتروجين في البيريدين فهي ساحبة للإلكترونات وتؤخر إلى عدم ستر ذرات الهيدروجين الأروماتية ($\delta = 7.0 - 8.0$) والبيريدين ليس أروماتياً ، وليس له إشارات في هذه المناطق .

مسألة ٢٢-٥٩ كيف تخضر من اليريدين (PyN) أو من ٢- بيكولين (2-PyMe) وأي كاشف لا يحصى حل حلقة اليريدين كل ما يأتي : (أ) ٢- أسيتيليريدين ، (ب) ٢- فانييل يردين ، (ج) ٢- سيكلوويريديل يردين ، (د) ٢-PyC(Me)=CHCH₃ ، (هـ) 2-PyCH₂CH₂CH₂COOH أي من المركبات المطهرة في بقية الخطوات .



وتم تهيئة هذا الكروبانون (الفا - بيريديل كوبانيون) عن طريق لا مركزية القسمة وانتشارها إلى ذرة تروجين الحلقية (مسألة ٢٢-٤١) . ويؤدي تسخين الناتج مع HCl إلى إزالة مجموعة الكربوكسيل وتكوين ملح اليريدانيوم لمركب الناتج الذي يتم معادته بعد ذلك بواسطة قاعدة OH⁻ .

(هـ) استخدم تخليق فريتج :



الفصل الرابع والعشرون

الأحماض الأمينية والبروتينات

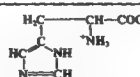
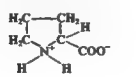
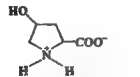
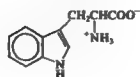
٢٤ - ١ مقدمة

الأحماض الأمينية عبارة من أيونات ثنائية القطبية (زفير أيونات) $RCH(NH_3^+)COO^-$ ويتبين ذلك من حالتها البلورية ونقط انصهارها المرتفعة وذوبانها في الماء بدلاً من ذوبانها في المذيبات العضوية غير القطبية . وتوجد الأحماض الأمينية الحرة في جدول ٢٤ - ١ في الهيئة القفازية S أو L عند ذرة الكربون α ، وتعد النجبة (β) حل أن الحمض الأميني حمض أميني ، بمعنى أنه لا يمكن تخليقه في الجسم ، بل يجب أن يوجد في الغذاء .

جدول ٢٤ - ١ أحماض ألفا الأمينية الطبيعية

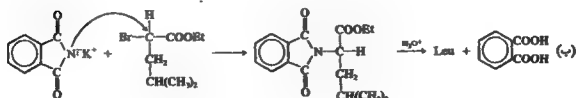
الاسم	الرمز	الصيغة
أحادية الأمين أحادية الكربوكسيل		
جلانين	Gly	$H_2NCH_2COO^-$
الأنيسين	Ala	$H_3NCH(CH_3)COO^-$
فالفين •	Val	$H_3NCH(i-Pr)COO^-$
ليوسين	Leu	$H_3NCH(i-Bu)COO^-$
إيسوليوسين •	Ileu	$H_3NCH(s-Bu)COO^-$
سيرين	Ser	$H_3NCH(CH_2OH)COO^-$
ثريونين •	Thr	$H_3NCH(CHOHCH_3)COO^-$
أحادية الأمين ثنائية الكربوكسيل ومشتقات الأميد		
حمض أسبارتيك	Asp	$HOOCCH_2CH(NH_3^+)COO^-$
أسباراجين	Asp(NH ₂)	$H_2NCOCH_2CH(NH_3^+)COO^-$
حمض جلوتاميك	Glu	$HOOC(CH_2)_2CH(NH_3^+)COO^-$
جلوتامين	Glu(NH ₂)	$H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_3^+)COO^-$
ثنائي الأمين أحادي الكربوكسيل		
لايسين •	Lys	$H_2N^+(CH_2)_4CH(NH_3^+)COO^-$
هيدروكسي لايسين	Hytya	$H_3NCH_2CH(OH)CH_2CH_2CH(NH_3^+)COO^-$
أرجينين	Arg	$H_2N^+C(=NH)(CH_2)_3CH(NH_3^+)COO^-$
مجموعة حل الكربوت		
سستايين	CySH	$H_3NCH(CH_2SH)COO^-$
سستين	CySSCy	$^+OOCCH(NH_3^+)CH_2S^-CH_2CH(NH_3^+)COO^-$
ميثايونين •	Met	$CH_3SCH_2CH_2CH(NH_3^+)COO^-$

جدول ٢٤-١ أحماس الـا الأمينية الطبيعية (تابع)

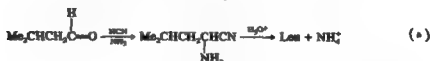
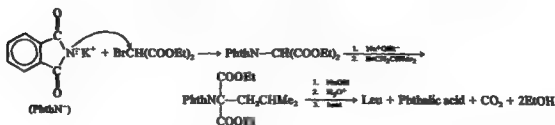
الاسم	الرمز	الصيغة
أروماتية		
فيل الأئين • تايروزين	Phe Tyr	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ $p\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$
حلقاتية غير متجانسة		
هيستين •	His	
برولين	Pro	
هيدروكسي برولين	Hypro	
تريبتوفان •	Try	

٢٤ - ٢ تحضير أحماض الـا الأمينية

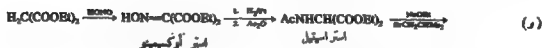
سلسلة ١-٢٤ كيف نحضر ليوسين $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$ بواسطة (أ) تفاعل هيل - فولارد - زيبلنسكي ، Hell - Volhard - Zelinsky متبوعاً بالتفاعل الانشعاري ، (ب) تخليق جابريل ، (ج) تخليق إستر فثاليد ومالونيك ، (د) الأمية الاعترالية لحض كيتوف ، (هـ) تخليق ستريكر (إضافة $\text{HCN} \cdot \text{NH}_3$ إلى RCH=O) ، (و) إستر أسفيل أمينومالونيك .



استخدم الإستر بدلاً من الحض لمنع تحول الأيون إلى الفثاليد .



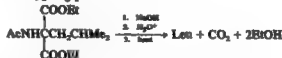
يتكون أمين تيريل في وجود انشاد بدلاً من السيانو هيدرين .



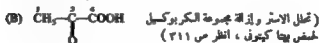
إستر أوكسيهيدرين

إستر أميني

أمين مالونيك



مسألة ٢٤ - ٢ أكتب الصيغ التركيبية للمركبات من (A) إلى (C) ، ثم بين نوع التفاعل .

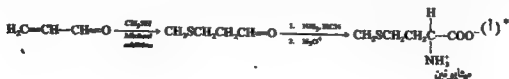


لحمض بيتا كيتوف ، انظر ص ٢١١

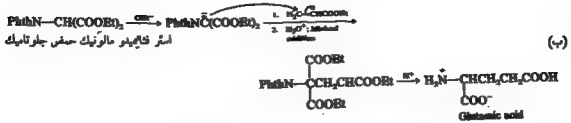


مسألة ٢٤ - ٢ أذكر خطوات تحضير كل من (أ) ميثايرين من الأكرولين بواسطة تخليق ستريك (مسألة ٢٤ - ١ (هـ)) ،

(ب) حمض جلوتاميك بواسطة تخليق إستر فاليكود مالونيك (مسألة ٢٤ - ١ (ج)) .



ميثايرين



٢٤ - ٢ الفواص الحفصية والقاعدية (التردة) • (انظر مسألة ٢ - ٤٥) .

مسألة ٢٤ - ٤ أكتب حالات الاتزان التي تبين السلوك المتردد لحدوث الجلوتين في الماء .

جميع الأحماض أحادية الأمين أحادية الكربوكسيل ضعيفة الحفصية .



وبما أن المحلول حمضي ، فإن التفاعل تجاه اليسار يكون هو المفضل ويوجد وجود الأيون .

مسألة ٢٤ - ٥ (أ) كيف يمكن الحد من تأين حمض أميني ؟ (ب) يفسر تركيز أيون الهيدروجين pH التي يكون متعادل (أيون) - (كاتيون) نقطة التعادل الكهربائي isoelectric point ، فهل تهاجر أحماض أمينية أم الأيونات عند هذه النقطة في تجارب التصليل الكهربائي ؟

° (أ) بما أن محلول حمض أميني ضعيف الحفصية ، فإن هذا يفسر وجود زيادته من الأيون ويضاف حمض لحد من هذا التأين (ب) لا .

مسألة ٢٤ - ٦ لماذا يكون $\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (٢٤ = pK_{a1}) أكثر حفصية من RCH_2COOH (pK_{a2}) ؟

° المجموعة H_2N^+ تزيد من الحفصية بتأثيرها الإزاسي الساحب للإلكترونات .

مسألة ٢٤ - ٧ (أ) لماذا يوجد حمض السلفاتيك (بارا - أمينو بنزين سلفونيك) حل حيث أيون ثنائي القطبية ، في حين أن حمض بارا - أمينو بنزويك ليس كذلك ؟ (ب) لماذا يذوب حمض السلفاتيك في القواعد ولا يذوب في الأحماض ؟

° (أ) المجموعة SO_3H - حفصية قوية ، وهي تمنع H^+ إلى مجموعة الأريل أمينو ضعيفة القاعدية . ArCOOH ليس حفصياً بدرجة كافية لينقل H^+ إلى مجموعة الأريل أمينو . (ب) في حمض السلفاتيك ثنائي القطبية ، $\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ تكون المجموعة H_2N^+ حفصية بدرجة كافية لتنقل H^+ إلى القواعد مطلقاً أيون $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{SO}_3^-$ للأكس . أما المجموعة SO_3^- فهي ضعيفة القاعدية إلى حد كبير ولا تستطيع أن تستقبل H^+ من الأحماض .

مسألة ٢٤ - ٨ حل تتوقع أن تكون نقطة التصلل الكهربائي لأحماض أمينية أمينية عالية حفصية قوية أو ضعيفة الحفصية أو قاعدية ؟ (أ) الأمين ، (ب) لايسين ، (ج) حمض أمبرتيك ، (د) سستين ، (هـ) ثايروزين . (انظر جدول ٢٤ - ١ ومسألة ٢٤ - ٤) .

- (أ) ⁺ الألائين حمض أحادي الأمين أحادي الكربوكسيل . وتكون نقطة تبادله الكهربية ضعيفة الحضية (pH = ٩,٠) .
(ب) لايسين حمض ثنائي الأمين أحادي الكربوكسيل .



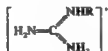
- ويحتاج الأمر إلى إضافة قاعدة إضافية لله من هذا التأين . وتكون نقطة التبادل للايسين قاعدية (pH = ٩,٦) .
(ج) حمض أسبرتيك هو حمض أحادي الأمين ثنائي الكربوكسيل .



- ويحتاج الأمر إلى محلول حمض أكثر قوة لله من هذا التأين . ونقطة التبادل الكهربي لحمض أسبرتيك حضية قوية (pH = ٢,٧) . (د) ستين حمض ثنائي الأمين ثنائي الكربوكسيل ، وهو يملك سلك الحمض أحادي الأمين أحادي الكربوكسيل . ونقطة تبادله الكهربية ضعيفة الحضية (pH = ٩,٦) . (هـ) ثايروزين حمض أحادي الأمين أحادي الكربوكسيل يحتوي على مجموعة OH فينولية ، إلا أنه ضعيف الحضية لي تأين بشكل محسوس . ونقطة تبادله الكهربية ضعيفة الحضية (pH = ٥,٦) .
مسألة ٢٤-٩ ما السبب في أن نقطة التبادل الكهربية للأرجينين (pH = ١٠,٧) أعلى من حيثها للايسين (pH = ٩,٦) ؟
* الموضع القاعدي الثاني في الأرجينين عبارة عن مستبدل R- لمجموعة جوانثيديين .



- وعند المجموعة أكثر قاعدية من مجموعات الأمين NH_2 التي تسهل بالوضع \oplus في اللايسين وذلك لأن مجموعة الجوانثيديين عندنا تسهل H^+ تعطي كاتيوناً ذا شحنة لا مركزية :



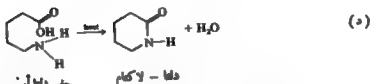
مسألة ٢٤-١٥ كيف يمكن فصل اللايسين من الجلايسين ؟

- * تحلّف نقطة التبادل الكهربي لكل منهما ، فهي عند pH = ٩,٦ للايسين ، وعند pH = ٥,٩٧ للجلايسين . يوضع المحلول المائي الخليط بين الكاثودين ، ثم ينسحب تركيز أيون الهيدروجين (pH) عند ٥,٩٧ أو عند ٩,٦ ويمر التيار الكهربائي ولا يهاجر الجلايسين عند pH ٩,٧ ، ولكن اللايسين الكاثيوني يهاجر إلى الكاثود حيث يجمع وعند pH ٩,٦ لا يهاجر اللايسين بينما يهاجر الجلايسين الأنيوني إلى الأنود .

مسألة ٢٤-١١ تظهر بجليف الأشعة تحت الحمراء للأحماض الأمينية سزم امتصاص بالقرب من ١٤٠٠ سم^{-١} و ١٦٠٠ سم^{-١} ، وهي تنشأ من المجموعة COO^- . لماذا تظهر قوة عند ١٧٢٠ سم^{-١} في المحلول المائي القوي ؟

- * تنشأ القوة التي تظهر عند ١٤٠٠ سم^{-١} و ١٦٠٠ سم^{-١} نتيجة للاعتداد المتساوي وغير المتساوي للرابطة $C=O$ في المجموعة COO^- . ويحول الحمض مجموعة COO^- إلى $COOH$ ، حيث تعطي مجموعة الكربونيل $C=O$ فيها ، القوة عند ١٧٢٠ سم^{-١} .

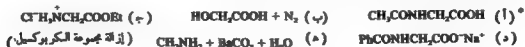
مسألة ٢٤-١٢ تملك الأحماض الأمينية عند تسخينها سلك الأحماض الهيدروكسيلية (مسائل ١٧-٢٦ ، ٢٧-٢٧) وتعطي نواتج مشابهة على الترويين . أكتب الصيغ التركيبية لنواتج المتكوة بتسخين كل من (أ) ، $\alpha-RCHNH_2COCl$ ، (ب) $\beta-RCHNH_2CH_2COO^-$ ، (ج) $\gamma-H_2N(CH_2)_3COO^-$ ، (د) $\delta-H_2N(CH_2)_4COO^-$ ، (هـ) $\epsilon-H_2N(CH_2)_5COO^-$.



مسألة ٢٤-١٢ ما هي نواتج تفاعل الجلوسين مع (أ) KOH المائية (ب) HCl المائي.



مسألة ٢٤-٢٥ : وضح أن الأحماض الأمينية لها خواص تلبية لكل من مجموعة COOH ومجموعة NH_2 — وذلك بذكر التوافق المتكونة عندما تتفاعل الجلوتين مع CH_3COCl (أ) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}(\text{HONO})$ (ب) $\text{EtOH} + \text{HCl}$ (ج) $\text{PhCOCl} + \text{NaOH}$ (د) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (هـ) حرارة.

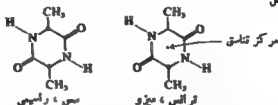


مسألة ٢٤-١٥: تتعامل كثير من أشخاص الفاعلية مع حوض التوروز HONO لتسلي حشداً كبيراً من التريجين (طريقة فان
 سلايك فستيل Van Slyke). ماهي الأشخاص الأمنية المذكورة في جدول ٢٤-١ التي لا يمكن تحليلها بهذه الطريقة ؟

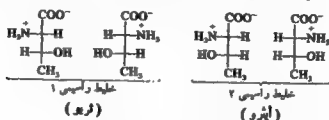
* يجب أن يحتوي الحنفى الأمين على مجموعة —NH_2 . وكل من البرولين والميدوكسى برولين أمينات ؟ ولا يصاحبه بها النتروجين
مع HONO .

مسألة ٢٤-١٩ عند تسخين الأسر الخليل للألانين الأساسي يتكون ديلستيريومين اثنين من مركب ثنائي شيل ثنائي كيتوبيرازين (مسألة ٢٤-١٢ (أ)). ويكون أحدهما غير قابل للبل. اذكر تركيب كل من هذين الناتجين ثم فسر الكيمياء الفراغية لكل منهما.

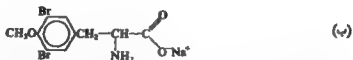
° أيسومر اليس قابل للبل



مسألة ٢٤-١٧ يحصى للأريونين على ذوق كربون كيرالين. أكتب إسقاطات فشر لأيسومراته الخفيفة.



مسألة ٢٤-١٨ اكتب صيغة تركيحية الناتج من تفاعل : (أ) الأينين + كربونزوكسي كلوريد $C_6H_5CH_2OOCCl$ (ب) فانيوزين + ماء بروم، ثم معاملة الناتج بواسطة $(CH_3)_2SO_4 + NaOH$



مسألة ٢٤-١٩ هل يمكن تحضير كلوريد الحفص لأحد أحماض ألفا الأمينية باستخدام $SOCl_2$ ؟

° لا. يفاعل جزيئان أو أكثر من جزيئات كلوريد الحفص الأمينية لتكوين بيتيدات.

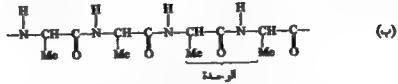


٢٤ - ٤ البيبتيدات

ملحمة :

مسألة ٢٤-٢٥ البيبتيدات عبارة عن بولي أميدات كما في مسألة ٢٤-١٢ (أ). ارم الصيغة الجزيئية لكل من (أ) ثنائي بيتيد، (ب) وحدة بولي بيتيد للألانين (وضح الوحدة المتكررة).

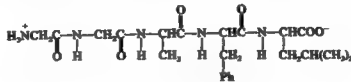




بولي ببتيد

مسألة ٧٤-٧١ ادرس الصيغة التركيبية الببتيدية جليسيل جليسيل الأليل فيل الأليل ليسين (Gly, Gly, Ala, Phe, Leu)

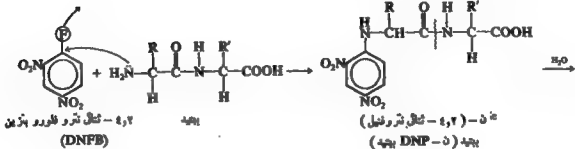
* يبدأ التتابع من الطرف الأيسر بالحض الأميني المعزى على المجموعة NH_2 وينتهي على اليمين بالحض الأميني المعزى على مجموعة COO^- الحرة.



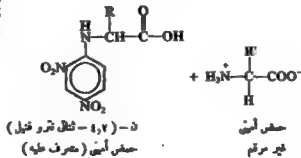
للمين التركيب :

١- الأحماض الأمينية الحرة :

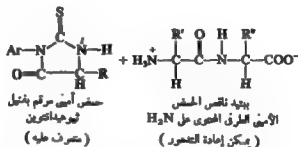
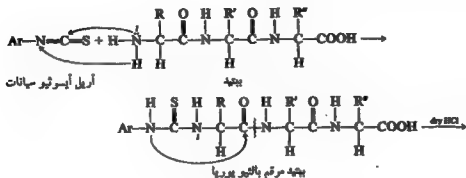
(١) ثنائي نيتروفلورو بترين لتسعين الحض الأميني الطرف المعزى على مجموعة NH_2 (سانجر Sanger).



(علم الخطوة عبارة عن استبدال
أروماتي نيتروفلوريل .
الطرس ٣٤٨) .



(ب) فنيل ثيوروريا وثيورياكتين الحوض الأميني الطرف المحوري على مجموعة H_2N



(ج) أيزوم كاربوكسي ببتيلاز الحوض الأميني الطرف المحوري على $COOH$



٧ - الفصل للمال الجزئي إلى سلاسل بولي ببتيدي أصغر :

تتصل الببتيدات الكبيرة جزئياً بالإنزيمات أو الأحماض إلى مخاليط من ثقل وتلك الببتيدات . ويمكن بمعرفة تركيب هذه الوحدات الصغيرة ، تعيين تتابع الأحماض الأمينية في البولي ببتيديات الكبيرة .

مسألة ٢٤ - ٢٧ ما هي النتائج المتوقعة من (أ) التحلل التام ، (ب) التحلل الجزئي للببتيد الرباعي Ala.Gly.Gly.Leu

° (أ) الأحماض الأمينية Ala ، Gly ، Leu ، (ب) الببتيدات الثنائية Gly.Gly ، Ala.Gly ، Gly.Leu ، الببتيدات الثلاثية Gly.Gly.Leu ، Ala.Gly.Gly

مسألة ٢٤ - ٢٧ ما هو تتابع الأحماض الأمينية في الببتيدات التالية ؟ (أ) ببتي ثلاثي Gly.Leu.Asp (وجود الفصلة يعني أن التتابع مجزئ) يتصل جزئياً إلى الببتيدات الثنائية Gly.Leu ، Asp ، Gly (ب) ببتيدي سباعي Asp ، Ala₂ ، His₂ ، Ser ، Gly يتصل إلى الببتيدات الثلاثية Asp ، Gly ، Gly ، His ، Ala ، Asp

° (أ) ماذا Gly يرتبط مع Leu في أحد الببتيدات ، وح Asp في الببتيد الآخر فإن Gly يجب أن يكون في الوسط . وتقع مجموعة $-HN_2$ الحرة في حوض الإيباتريك في Asp.Gly ومجموعة $-COO^-$ الحرة في اليوسمين في Gly.Leu والتتابع هو Asp.Gly.Leu

(ب) أول حمض أميني (NH_2 - المرة) في الببتيد السباعي يجب أن يكون الحمض الأميني الأول في أحد الببتيدات الثلاثية الثلاثة . والاحتمالات هي Gly أو His أو Asp . ونظراً لوجود كل من Asp ، Gly ، His ، التي لا توجد في الببتيد السباعي إلا مرة واحدة ، في الموضع الثالث في الببتيدات الثلاثية المختلفة فإن كلا من Asp ، Gly لا يمكن أن توجد في أول السباع في المركب الأصل . وتوجد وحدتا His في الببتيد السباعي الأصل ، ويجب أن تكون إحداها هي الحمض الأميني الأول . ويوجد His أولاً في His.Ala.Gly وتتفاد هذه الوحدة من الأحماض الأمينية الثلاثة الأولى في الببتيد السباعي . والحمض الأميني الطرفي (COO^- - المرة) يجب أن يكون آخر حمض أميني في أحد الببتيدات الثلاثية الثلاثة . والاحتمالات هي Asp أو Gly أو Ala . ونظراً لأن كلا من Asp ، Gly ، His التي لا تتكرر لما أكثر من موضع في الببتيدات الثلاثية ، فهي لا يمكن أن تكون وحدات طرفية في الببتيد السباعي ، ويجب أن يكون Ala هو الحمض الأميني الأخير في الببتيد السباعي ، وينشأ الببتيد الثلاثي Asp.His.Ala من الأحماض الأمينية الثلاثة الأخيرة . والحمض الأميني السابع والأوسط هو Ser . وترتب الببتيدات الثلاثية طبقاً لنظام وجودها ثم تنشط الأحماض الأمينية المتكررة بخلط مائكة .



مسألة ٢٤ - ٢٤ بين تتابع الأحماض الأمينية في كل مما يلي : (أ) ببتيد تركيبه $\text{Leu}_3\text{Ala}_2\text{Tyr}_2\text{Gly}$ ويضام مع DNFB ليحل N-DNP الثايروزين بعد تحمضه مائياً ، كما يحل الأئين مع كاربوكسي ببتيداز ، ويتصلب جزئياً إلى الببتيدات



(ب) ببتيد يذوب من تحمضه للماء الكامل أنه يخسر على التسبب التالية من الأحماض الأمينية



في حين يحل تحمضه للماء الجزئي الببتيدات الثلاثية



(أ) الحمض الأميني الأول (NH_2 - المرة) في الببتيد السباعي هو Tyr والأخير (COO^- - المرة) هو Ala . وتبين الببتيدات التالية احتمال وجود اثنين من الببتيدات السباعية : أحدها به Tyr ، Ala في نهايته و Tyr ، Gly في أوله ، وثانيهما به Leu ، Ala في نهايته و Tyr ، Ala في أوله . والتابعات هي كما يلي على الترتيب ،



ولا يمكن البتول بببتيد أن يشتمل على Tyr ، Gly في أوله و Leu ، Ala في نهايته .

(ب) يتبين من الببتيدات الثلاثية التي تم حرزها ، أن الحمض الأميني الوحيد الذي يحل موضعاً أول فقط هو Tyr.Ileu.Phe ، وبذلك تكون هذه الأحماض الأمينية الثلاثة هي الأولى في التتابع . والحمض الأميني الوحيد الذي يحل موضعاً أخيراً فقط هو Val في Leu.Val.Val ، وهذه هي الأحماض الأمينية الثلاثة الأخيرة . والتتابع الكامل هو :



٣ - تخليق الببتيدات :

إحدى مشكلات اتحاد الأحماض الأمينية المختلفة في تتابع معين لتخليق الببتول ببتيدات هي كيفية منع التفاعل بين مجموعة COOH (لر) ومجموعة NH_2 في نفس الحمض الأميني (مسألة ٢٤ - ١٩) ويوقف هذا التفاعل بربط مجموعة (B) بلمر

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{COO}^- \xrightarrow[\text{(+B)}]{\text{Meth Hg}_2} (\text{B})-\text{NHCHR}\text{COOH} \xrightarrow[\text{COOH}]{\text{activate}} (\text{B})-\text{NHCHR}\text{COX} \xrightarrow[\text{linear peptide}]{\text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}'\text{COO}^-} \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ (\text{B})-\text{NHCHR}\text{C}\text{NHCHR}'\text{COOH} \xrightarrow[\text{(-B)}]{\text{methyl}} \text{H}_3\text{N}^+\text{CHR}\text{C}\text{NHCHR}'\text{COO}^- \end{array}$$

7-71 Job

إزالة الشغل		الشغل		
النواتج	الكاشف	الإسم	الكاشف	المجموعة (B)
$\text{PhCH}_3 + \text{CO}_2$ + هيدريد $\text{PhCH}_2\text{Br} + \text{CO}_2$ + هيدريد	H_2/Pt أو HBr بارد HOAc	كلوريد كربونيل و كسي	$\text{PhCH}_2\text{OCOCI}$ $\text{PhCH}_2\text{OC}=\text{O}$	$\text{PhCH}_2\text{OC}=\text{O}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO}_2$ + هيدريد	HCl, HOAc Et_2O أو	أزيد و فورمات البيريتيل المثلث	$t\text{-BuOCN}_3$ $t\text{-BuOC}=\text{O}$	$t\text{-BuOC}=\text{O}$

وفي تخليق البوليميدات ، تستخدم مجموعات X لتنشيط مجموعة COOH بينما تقلل من التحول الرئيسي للوثة الكربون -
 الفا السكرية ، حلقة N₂ - (لتكوين أزيد حطري) - أو -OC₆H₄NO₂-p- (لتكوين إستر بارا- نيتروزيل) ،



(ليكون اتمديد مخطط الحس السجل كرونيك).

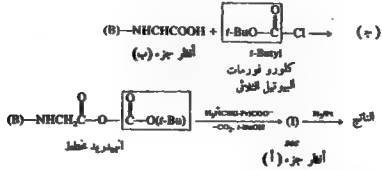
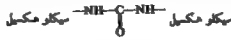
وفي عمليات الصقل الآلية ذات الطور الصلب ، ترتبط سلسلة البيجيد الثانية بأحد الارتناجات ، ثم تزال في نهاية الأمر بحصن المهدروميك الخفيف .

مسألة ٧٤-٧٥ كيف تفسر Val. Gly بطريقة الكروماتوغرافيا وباعتماد (أ) مجموعة الأيزو (ب) استر هالو-
نيتروغينيل، (ج) مجموعة كربونات البوتيل الثلاثي لتفطت مجموعة COOH.



آئینہ جزء (۱)

في عملية الأسترة أطوار (DCC) عبارة من سيكلوهكسيل $N=C=N$ - سيكلوهكسيل (ذو - ثنائي سيكلوهكسيل كربو دايميد) ، وهو عامل نازع الماء قوى يعطى مشتق اليوريا



٢٤ - البروتينات

البروتينات التي تبلغ أوزانها الجزيئية الملايين هي المكونات الرئيسية لجميع الخلايا الحية .
التصنيف :

١ - بواسطة مواقع التحلل :

(أ) البروتينات البسيطة تحلل مائياً إلى الأحماض الأمينية فقط .

(ب) البروتينات، المزودة تحلل مائياً إلى أحماض أمينية ومواد غير ببتيدية تعرف باسم المجموعات الببتيدية Prosthetic groups وتشمل هذه المجموعات الأحماض النووية من البروتينات النووية nucleoproteins ، أو الكربوهيدرات من الجليكوبروتينات أو المسود الملوثة (مثل الهيمين والكلوروفيل) من الكربوهيدروبروتينات أو النحاس أو الحديد من اللايموبروتينات .

٢ - بواسطة التركيب :

(أ) البروتينات البسيطة وهي تشبه الخيط ولا تتراب في الماء . ويشمل هذا النوع للبروتين Fibrin (الموجود بالحرير) وكثيراين (في الشعر والجلد والريش الخ) ، والمويسين (في أنسجة الضلات) .

(ب) البروتينات الكروية Globular proteins (الجلوبولينات) وهي تتخذ حل حبة أشكال شبه كروية . وتتراب الجلوبولينات في الماء وفي محاليل الملح المظفة ، وهي تشمل جميع الأنزيمات والأجسام المضادة والبروتين البيض والميسوجلوبين وكثير من الهرمونات مثل الأنسولين .

خواص البروتينات :

١ - الخواص للتردد . نقاط الصلابة الكهربائية والإلكتروغوية :

البروتينات ذات نقاط تبادل كهربية عظيمة ، وهي تتأثر في الخلية الكهروكيميائية إلى أحد الأقطاب (ويمتد ذلك حل شحناتها وأحبارها وأشكالها) بمرمات عظيمة . ويستخدم هذا الاختلاف في السلوك في الإلكتروليتية الفصل وتحليل مخاليط البروتينات .

٧ - التحلل المائي :

تحلل البروتينات مائياً إلى أحماض - أمينية يتمتصها مع الأحماض القوية المائية أو ، بعملتها عند درجة حرارة للفرقة ، بالانزيمات الخاصة مثل التربسين والبسين .

٨ - تغير الطبيعة (التغير في الخواص الطبيعية) :

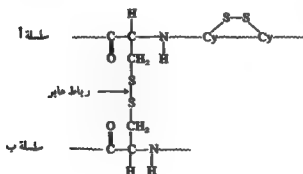
تسبب الحرارة أو الأحماض القوية أو القواعد ، أو الأيثانول أو أيونات الفلزات الثقيلة ترسيباً لانتمكسها للبروتينات . وهذه العملية التي تعرف بتغير الطبيعة يمكن تسهيلها بنشر زلال البيض (الألبومين) وتجعله بالحرارة . ويؤدى تغير الطبيعة إلى إكلاف النشاط الفسيولوجي للبروتينات .

تركيب البروتينات :

يحدد تتابع الأحماض الأمينية وعددها التركيب الأولي للبروتينات . وينشأ التركيب الثانوي من الميكانات الفراغية المتصلة التي تتصلها سلاسل البروتين . والتركيب الثالثي الشائع المسمى حلزون - أمينية يتصلها عبارة عن ترتيب حلزوني يتم الاحتفاظ به بواسطة الروابط الهيدروجينية بين ذرة هيدروجين مجموعة أميد وذرة أكسجين مجموعة كربونيل تتصلها أربع روابط ببتيدية . وهذه الحلزونات قد تكون يمينية أو يسارية الانعكاس . وأفضل طريقة لتعيين التركيب الثانوي للبروتينات هي تحليلها بأشعة - إكس .

مسألة ٧٤ - ٧٦ ما هو معنى الما الأميني الذي يستعمل أن يكون رابطاً عابراً بين سلاسل الببتيد ؟

* الستاين . وتوجد روابط الستاين كذلك بين الأجزاء البعيدة من نفس السلسلة .



مسائل إضافية

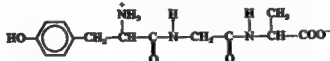
مسألة ٧٤ - ٧٦ كم عدد الببتيدات الثلاثة التي يمكن تشكيلها من الجلوسين والالانين ؟

* أربعة : Gly. Ala. Ala. Gly. Ala. Ala. Gly. Gly.

مسألة ٧٤ - ٧٦ اكتب كل تناهات الأحماض الأمينية الممكنة لبيد ثلاث فيه الأولى Gly Ala.

* Ala. Ala. Gly. Gly. Ala. Ala. Ala. Gly. Ala.

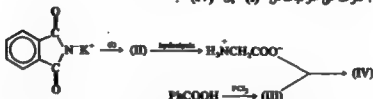
مسألة ٢٤-٢٩ اكتب الصيغة التركيبية المركب ثايروزيل جلايسيل الأئين .



مسألة ٢٩-٣٠ تعرف على المركبات (I) ، (II) ، (III) .

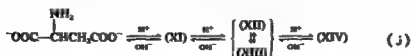
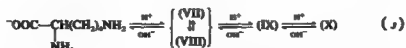
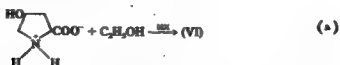
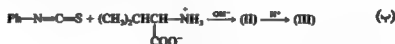
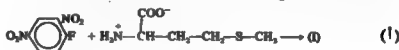


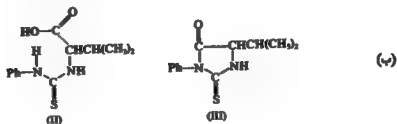
مسألة ٢٤-٣١ تعرف على المركبات من (I) إلى (IV) .



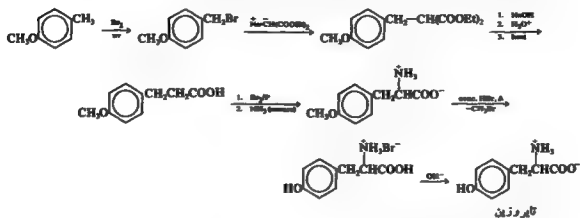
(I) برومو أسيتات الأئينل (أو أي هالو أسيتات) . (II) $\text{PhthN}-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ (مسألة ٢٤-٣١) . (III) PhCOCl (IV) حمض فينويك ، $\text{PhCONHCH}_2\text{COOH}$.

مسألة ٢٤-٣٧ اكتب الصيغ التركيبية المركبات الفينولية التالية من (I) إلى (XIV) .



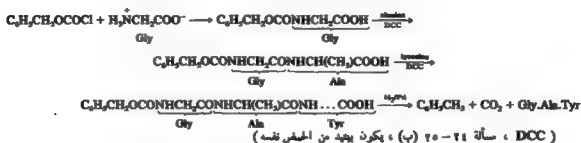


مسألة ٢٤-٢٥ - استخدم باربا - ميثوكسي طلوين وأي كواشف أخرى لازمة لتفسير تايروزين .

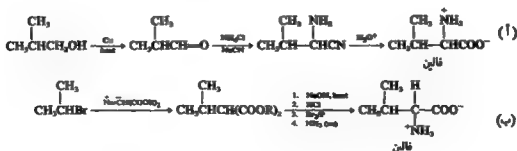


لا يمكن استخدام $\beta\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ نفسه وإلا أدى ذلك إلى برومة الحلقة كما أن ذرة الهيدروجين الحساسة في OH كانت محمول كربالين المألوفات القاعدية إلى استر المألوفك .

مسألة ٢٤-٢٥ - كيف تحضر جلايسيل الايل تايروزين من الأحماض الأمينية الحرة بطريقة الكريبينزوكسي ؟



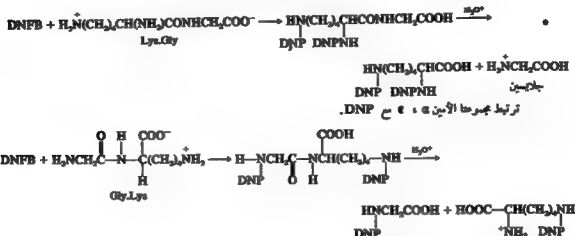
مسألة ٢٤-٢٦ - كيف تحضر فالين من (أ) كحول الأيسوبوتيل بفاعل ستريكر ، (ب) بتطبيق استر المألوفك .



مسألة ٢٤-٣٧ - ملأ يحدث عند إمرار تيار كهربائي خلال محلول مائي منظم عند pH = ٦.٠ يحضر على الألائين (٦.٠) ، حمض الجلوتميك (٣.٢) والأرجينين (١٠.٧) ؟ نقط التعادل الكهربائي موزعة بين الأيونات .

* يوجد حمض الجلوتميك على هيئة أنيون ، وهو جابر إلى الأنود . الأرجينين كاتيون وجابر إلى الكاثود . أما الألائين فهو أيون ثنائي القطبية ويقترب عازماً بانتظام في المحلول .

مسألة ٢٦ - ٢٨ استخدم DNPB (ص ١٠٠) لتبين بين Lys.Gly ، Gly.Lys.



وبعد أن يتحلل مائياً مثل DNP لتركيب Gly.Lys ، يحمى كلا الحمضين الأمينين على مجموعة DNP مرتبطة في كل منهما . ومع ذلك ، يكون الحمض الأميني الذي ترتبط فيه مجموعة DNP مع مجموعة الأمين α (في هذه الحالة الجلطاين) هو الحمض الأميني ذو مجموعة NH₂ الطرفية . وعندما يكون أحد الأحماض ثنائية الأمين أحادية الكاربوكسيل جزءاً من السلسلة الببتيدية ، ولكنه لا يقع في الطرف الأميني ، فإنه يكون مشغولاً مع DNP ولكن ليس مع مجموعة αNH₂ .

مسألة ٢٦ - ٢٨ تتكون كل من Gly.Ala ، Ala.Gly ضمن نواتج التحلل المائي للببتيد التالي Gly_٥Ala_٤Pro إذا كان تركيزين محليين؛ فإذا كانت هذه المادة لا يصاحبه فيها النتروجين مع HONO (طريقة لان سلاك) .

• بما أننا لا نحصل على النتروجين ، فلا توجد هناك مجموعة NH₂ حرة ، ويجب أن يكون المركب ببتيدياً حلقياً وتناوبه الجزئي Gly.Ala.Gly ويمكن وضع وحدات Gly ، Ala ، Phe الباقية في ترتيبين لتصل:



مسألة ٢٦ - ٢٨ على الأحماض الأمينية المذكورة في جدول ٢٤ - ١ أن لا يمكن لها أن تشترك في تكوين الروابط الهيدروجينية . في تركيب حلزون - ألفا لبروتينات ؟

• بروتين وعيدوكسي بروتين . وكلاهما أمين " ، وبعد تكوين الرابطة الببتيدية لا يبقى بها ذرة هيدروجين متصلة بذرة النتروجين لتساهم في تكوين الرابطة الهيدروجينية .

مسألة ٢٤ - ٢٩ كيف تفسر نوعية الكيمياء القاعدية للأزيمات مع المواد الكبيرة ؟

• نظراً لأن الأزيمات عبارة عن بروتينات متكونة من أحماض أمينية نشيطة خويماً ، فإن الأزيمات نفسها تصبح ذات نشاط خويش وبذلك فهي تتفاعل مع أناتقيدمر واحد فقط من المادة الكبيرة .

مسألة ٢٤ - ٢٩ اشرح كيف يؤدي مائل إلى تغيير طبيعة البروتينات : (أ) Ag^+ ، Pb^{2+} ؛ (ب) EtOH ؛ (ج) يوريا ؛ (د) الحرارة .

• (أ) تكون كاتيونات الفلزات الثقيلة المذكورة ملاحاً غير ذائبة مع مجموعات COO^- الحرة . (ب) يتحلل EtOH في الروابط الهيدروجينية وذلك بتقديم ذرة الهيدروجين المنشطة الخاصة به . (ج) اليوريا مستقبل جيد للرابطة الهيدروجينية ، وهي تتصلب في تكوين الروابط الهيدروجينية في البروتينات . (د) تسبب الحرارة في زيادة الحركات الحرارية العشوائية في البروتين . وهي تقلل من أعداد الميت الحرارية اللازمة لتكوين الخزون .

الفصل الخامس والعشرون

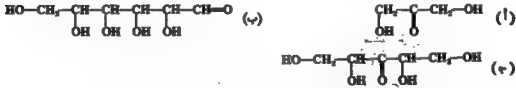
الكربوهيدرات

٢٥ - ١ مقدمة

للكربوهيدرات (السكريات) جارة من المعينات الفاتية متعددة الهيدروكسيل (الكحولات) أو كبريتات متعددة الهيدروكسيل (كبريتات) أو مركبات يمكن أن تشمل مائياً إليها . ويبرز المظهر أ. أ. - هذه المجموعة من المركبات .

ويكون السكر الأحادي D- (+) - جلوكوز ، وهو الديمكوز ، بواسطة التغيرات في عملية التخليق الضوئي ، وهو يصل إلى طبقة السكريات السيلولوز والكتا . وتعرف السكريات البسيطة باسم السكر .

مسألة ٢٥ - ١ صف السكريات الأحادية التالية :



يتم عدد ذرات الكربون في السلسلة بالاعتماد على الذرات di أو ، ثلاث tri ، الخ ، (أ) كيتوترايوز ، (ب) الديمكوز ، (ج) كيتوبنتوز .

مسألة ٢٥ - ٢ اكتب الصيغة التركيبية لكل من (i) الفورايوز ، (ii) كيتومكوز

(ب) اكتب صيغاً جزيئية لكل من (i) سكر ثلاثي مكوز ، (ii) حمض سكريات بنتوز .

(ج) ما هي الصيغة العامة لحظم الكربوهيدرات ؟



(ب) نظراً لأن

ن مول من سكر أحادي = ١ مول حمض سكريات + (١ - ن) مول H_2O فإننا نحصل على :



(ج) هذه الصيغة تمل الاسم ، للكربوهيدرات ، $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$.

مسألة ٢٥ - ٣ استنتج التركيب العام للجلوكوز من البيانات التالية . (أ) التكوين العنصري هو $\text{C} = 40.0\% , \text{H} = ٦.٧\%$ ،

$O = 53.2\%$ (ب) يتحدد بحلول من ١٨ جم في ١٠٠ جم ماء عند $-1.86^\circ C$. (ج) الألكسة المتصلة مع Br_2/H_2O أو $Ag(NH_3)_2^+$ (كاشف توران) أو شرائب التماس ^{226}Cm (مطرطات) (ا) اختبار فينتج (ت) تسلي حسس كربوكسيل يحسرى على نفس البند من ذرات الكربون. (د) يتفاعل هذا الحسسى . وهو حسسى جليكوليك ، مع HI ، P ليحلى حسسى هـ - هكسانويك . (هـ) يتفاعل مول واحد من الجلوكون مع هـ مول من Ac_2O ليكون استر . (و) تسلي الألكسة التنشيطة للجلوكون بواسطة حسسى التريك حسساً ثنائى الكربوكسيل (حسسى جليكاريك $glycaric\ acid$) يحسرى على نفس البند من ذرات الكربون . (ز) يحلى اغزال الجلوكون بواسطة N_2/Ni أو Na/Hg ناعياً يتفاعل مع ٦ مول من Ac_2O .

(أ) النسبة المولارية للكربون والهيدروجين والأكسجين في الجلوكون هي :

$$\frac{4.00}{12} = \frac{3.22}{12} = \frac{1.7}{1} = \frac{0.27}{16} \quad 3.22 = \frac{1.7}{1} \quad 3.22 = \frac{0.27}{16}$$

وهكذا تكون $O:H:C = 1:2:1$ ، والنسبة الأولية هي CH_2O (و) الكفة مولارية ٣٠ جم مول $^{-1}$. (ب) ١٨ جم (٠.١٨ كجم) في ١٠٠ جم (٠.١ كجم) من الماء تسلي ΔT_f قيمتها ١.٨٦ K ، وبما أن K_f الماء تساوى ١.٨٦ $K\ kgmol^{-1}$ فإن الكفة المولارية للجلوكون هي :

$$kgmol^{-1} \quad 0.180 = \frac{(0.18) (1.86)}{(0.1) (1.86)} \quad M = \frac{k_{fp}}{T_f W}$$

لأن M للجلوكون = ١٨٠ جم مول $^{-1}$ $M \times 6 =$ الجسوة CH_2O .

وهكذا يكون الجلوكون هو $C_6H_{12}O_6$. (ج) يحسرى الجلوكون على جسوة $HC=O$ الى يتحول بالألكسة المتصلة الى $COOH$. (د) توجد ذرات الكربون الست في الجلوكون في نتاج على هيئة سلسلة (لا توجد ذرات كربون مفردة) . (هـ) يحسرى الجلوكون على جسس جسوات OH يحسرى اسطها الى حساسى الايجات . (و) احلى جسوات OH مبادرة من جسوة أولوية ١ ، بما أنه قد تم أكسدتها الى $COOH$ في نفس الوقت مع CHO (ز) يتأكسد CHO الى CH_2OH سطية مركباً يحسرى على ست جسوات هيدوكسيل (جليكول $glykol$) والتركيب العام للجلوكون هو

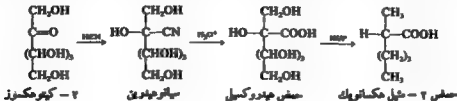


مسألة ٢٥ - (أ) يدخل السكر الأحاسى D - (-) - فركتوز في التفاعلات المتتالية

(٢٧٤١)

صف الفركتوز (ب) ما هو الحسسى الكربوكسيل الذى يتكون عند تعرض الجلوكون الى نفس التتاج ؟

(أ) الفركتوز مبادرة من ككوز ، ونظراً لأن الناتج النهائي يحسرى على سبع ذوات من الكربون ، فإن واحدة منها نشأت من إضافة HCN الى جسوة الكربونيل $C=O$ ، ومنشأ جسوة الكربوكسيل $COOH$ هو CN الى أضادت الى $C=O$. وتربط جسوة $COOH$ بذرة الكربون الى كانت أصلاً ذرة كربون جسوة الكربونيل . والفركتوز هو ٢ - كيتوهكوز ، والتتاج هو :



(ب) يسل الجلوكونز بعض النتائج ، جفس ، ه - جيتانوك .

مسألة ٢٥-٥ (أ) كم عدد ذرات الكربون الكيرالية في مركب نطلي من (i) البومكوز ($C_6H_{12}O_6$) (ii) كيرمكوز ؟ (ب) كم عدد الأيسومرات الفراغية التي ينبغي أن يوجد عليها البومكوز ؟

٥ (i) أربعة $HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)CHO$ (ii) ثلاثة $HOCH_2CH(OH)CH(OH)CH(OH)CH(OH)COOH$

(ب) توجد أربع ذرات كربون كيرالية غظفة ، $٤ = ١٦$ أيسومر فراغي .

٢٥ - ٢ الخواص الكيميائية للسكريات الاحادية

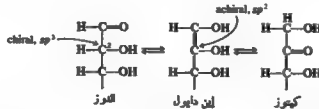
١- الأكسدة (أنظر مسألة ٢٥-٣) ، (ر) ، ص ، ٥٢١ ، ٥٢٠

٢- التفاعل في وجود قاعدة

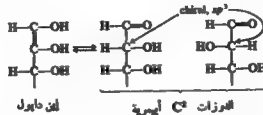
مسألة ٢٥-٦ (أ) اشرح كيف ينشأ الاتزان في المحلول القاعدي بين ألدوز وإيمير "epimer" C^2 الثاني. منه (دياسبريسور ذو حمة غظفة منه إحدى ذرات الكربون الكيرالية) و ٢ - كيروز .

(ب) هل سيطر التركزوز اعتبار فيلنج الموجب الذي يجري في المحلول القلوي ؟

٥ (أ) في المحاليل القلوية ، تدخل كل من الألدوزات والكيروزات في عملية تحول توتوميري وهي تسلي وسيلاً مشتركة ، إلى دايولز وتتشأ حالة الاتزان التالية :



وعد إعادة تكوين الألدوز من الإين دايول يسلط البروتون H^+ أن يهاجم ذرة الكربون C^2 ، وهي لا كيرالية الآن ، من كلا جانبي الرابطة الثنائية ليطلي أيميرات C^2 .



(ب) بما أن التركزوز يدخل في تحول أيسوميري إلى ألدوز (جلوكوز) في وجود قاعدة ، فهو يسل اعتباراً موجباً :

طمرات التماسك (محلول أزرق) $\rightleftharpoons C_6H_{12}O_6$ (صلب أحمر) .

٣- الإحلال إلى الجليكولات (مسألة ٢٥-٣ (ز) .

مسألة ٢٥-٧ على نتائج تقابل (١) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHO}$

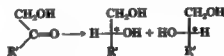


مع كل من (أ) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ، (ب) HNO_3 ، (ج) HIO_4 ؟

II	I
لا يحدث تقابل (لا تأكسد للكبريتات)	$\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ (أ)
$\text{HOOC}(\text{CHOH})_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{COOH}$ (تقابل ١٠ OH)	$\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ (ب)
$\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{CH}_2 + 3\text{HCOOH} + \overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{O} + \overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	$\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{CH}_2 + 4\text{HCOOH} + \text{HCOOH}$ (ج)

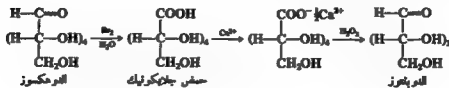
مسألة ٢٥-٨ يتحول الجلوكون إلى جلوكيتول واحد ، ويتحول الفركتوز إلى اثنين من الأيسمرات ، ويكون واحد من هذه الأيسمرات متشابهاً للجلايكول الناتج من الجلوكون . فسر ذلك على ضوء الهيئات الفراغية .

• عند تحويل CHO إلى CH_2OH في الجلوكون لا تتكون ذرة كربون كيرالية جديدة ، أما في الفركتوز فإن ذرة كربون مجموعة الكربونيل (C^2) تصبح كيرال وتوجد بذلك هيئتان فراغيتان وتتحصل على أيسمرات .

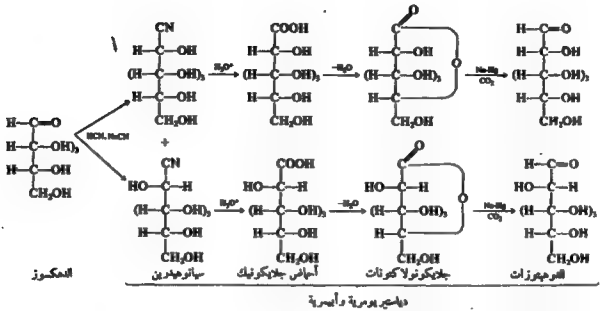


وذرات الكربون الكيرالية $\text{C}^3, \text{C}^4, \text{C}^5$ (انظر مسألة ٢٥-١) تتشابه هيئتها الفراغية في كل من الجلوكون والفركتوز والجلايكولات الناتجة نفس الهيئة الفراغية كذلك عند ذرة الكربون C^6 .

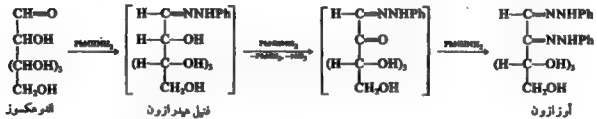
٤- تفكك روف (لقد ذرة كربون واحدة) Ruff Degradation



٥ - طريقة كيمبال - ليفر لإعداد الكربون Kiliani-Fischer Step-up Method

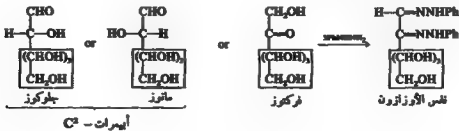


٦ - التفاعل مع فليل هيدرازين ، تكوين الأوزازون



مسألة ٢٥-٩ الألدومكسوزات الأيسرية C^3 ، الجلوكون والمانوز ، تسمى نفس الأوزازون الناتج من الفركتوز . اكتب المعادلات الباقية على ذلك ثم وضع أهمية المعينات الفرفانية .

* بما أن المانوز والجلوكون أيسرات C^3 هما يتشابهان مع C^3 ، C^4 ، C^5 ، C^6 ، وهي أجزاء الجزئ التي لا تميز أثناء تكوين الأوزازون . وفرة الكربون الكبيرة C^3 التي تختف في كل من المكسوزين ، تقلد كبرائتها في الأوزازون وتصبح متماثلة في كل من المانوز والجلوكون . وتسمى ٢- كيتومكسوزات أوزازونات تم فيها أكسدة مجموعة CH_2OH على ذرة الكربون C^6 . وتوضع الأجزاء المتماثلة داخل مربعات كما يلي :



$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & \xrightarrow{\text{3PhNHNH}_2} & \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{NNHPh} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{NNHPh} \\ | \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & \xrightarrow[\text{1-2 PhCN-ethanol}]{\text{PhCN}} & \begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} & \xrightarrow{\text{2N, HAc}} & \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ (\text{H}-\text{C}-\text{OH})_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \\
 \text{جلوکوز} & & \text{آزیدون} & & \text{آزیدون} & & \text{فرکتوز}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{H} - \text{C} - \text{O}^+ \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\
 | \\
 \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\
 | \\
 \text{H} - \text{C} - \text{OH}
 \end{array}
 \xrightarrow{\quad}
 \begin{array}{c}
 \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCl}}
 \begin{array}{c}
 \text{H} - \text{C} - \text{OCH}_3 \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}$$

١١٧ + = [α]_D: جلوكوز - ألفا
 على الجانب الأيمن OH-C⁺

حبل ألفا - جلوكوزية

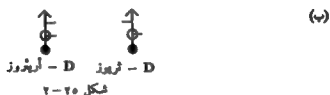
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{OH} \\
 | \\
 \text{جلوكوز} \\
 (\text{سلسلة مفتوحة})
 \end{array}
 \xrightarrow{\quad}
 \begin{array}{c}
 \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH} / \text{HCl}}
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{O} - \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{C}
 \end{array}$$

١١٩ + = [α]_D: جلوكوز - بيتا
 على الجانب الأيسر HO-C⁺
 الأوربات العظمى أرجوان

حبل بيتا - جلوكوزية

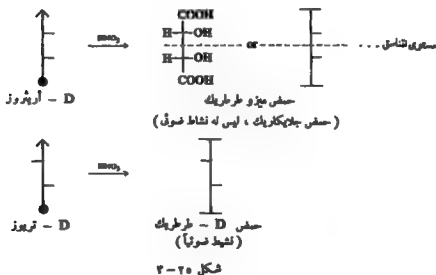
مسألة ٢٥-١٦ اكتب الصيغ المتوقعة لكل من (أ) التبرونات الخمسة من L - جليروز بتطبيق كليف - فيشر ، (ب) أنتاجها .

• أنظر شكل ٢-٢٥



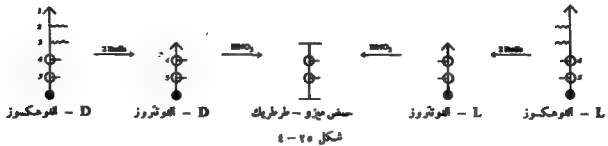
مسألة ٢٥-١٧ بين كيف يمكن استخدام الأكسدة بواسطة HNO_3 للتمييز بين D - أريروز و D - ثريوز ؟

• أنظر شكل ٢-٢٥

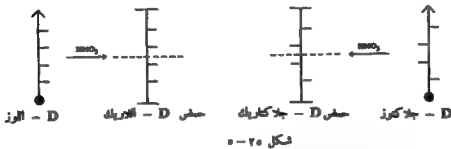


مسألة ٢٥-١٨ عند إجراء اختبار روف مرتين على اللاهيكوز يتكون الفوتروز الذي يعطي حمض ميزو طرطريك عند أكسدة بواسطة HNO_3 . ما هي المية الفراية لهالة الألفا - هيكوز .

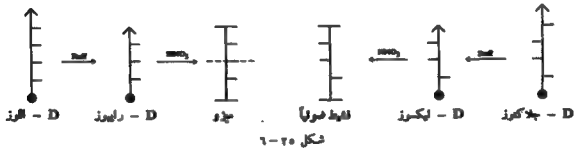
• أنظر شكل ٢-٢٥ . يجب أن تكون كل من C^* ، C^* على نفس الجانب . ويمكن للألهيكوز أن ينقسم إلى الهالة - D أو الهالة - L .



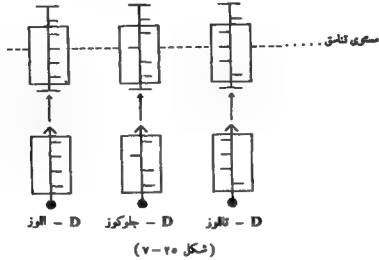
مسألة ٢٥-١٩ من D - الجلوكوزات يملأ أساس ميزو جلوكاريك عند أكسدة بواسطة HNO_3 ؟
 • يوجد مستوى تماثل (.....) في أساس ثلاثي الكربونوكسيلايك المتكونة من أكسدة D - الجلوكوز و D - جلوكوز بواسطة HNO_3 . أنظر شكل ٢٥-٥.



مسألة ٢٥-٢٠ يملأ الفراغ HNO_3 فوق من إجراء حل D - الجلوكوز حش ميزو بتا جلوكاريك ، ولكنه يملأ حش بتا جلوكاريك للشهد سوياً من إجراء هذا التفاعل حل D - جلوكوز . من تركيب كل منها .
 • أنظر شكل ٢٥-٦.

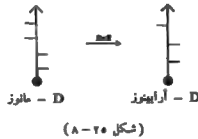


مسألة ٢٥-٢١ يملأ كل من D - الجلوكوز ، D - جلوكوز ، D - الجلوكوز (أيسر C^2 لسكر D - جلوكوز) حش ميزو منها جلوكاريك بعد إجراء التفاعل HNO_3 كيميائي . من تركيب كل منها .
 • توجد ثلاثة أساس ميزو منها جلوكاريك كما هو موضح في شكل ٢٥-٧ .



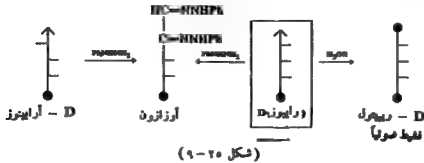
مسألة ٢٥-٢٢ ما هو السكر الأساسي الذي يتكون منه إجراء تدهور روف على D - مانوز (مسألة ٢٥-٩) وهو أيسر C³ لسكر D - جلوكوز (مسألة ٢٥-٢١) ؟

• انظر شكل ٢٥-٨ .



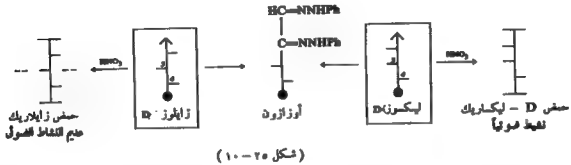
مسألة ٢٥-٢٣ ما هو تركيب الألدوبنتوز D - رايبنوز ، وهو أحد مكونات أحماض الرايبونوكليك (الرايبنوز النووية) (RNA) ، إذا كان يمثل نفس الأوزان الناتج من D - أرايبنوز (مسألة ٢٥-٢٢) ، كما أنه يتحول إلى جلوكيتول عدم التشابك الفسوف ؟

• الرايبنوز والأرايبنوز عبارة عن أيسرات C³ نظراً لأنها تمثل نفس الأوزان (شكل ٢٥-٩)



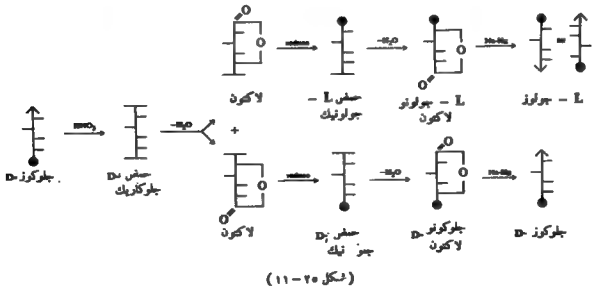
مسألة ٢٥-٢٤ تمثل البكتيزات D - زايلوز ، D - ليكوز نفس الأوزازون . ويتأكد الزايلوز والليكوز إلى حمض ثنائي الكربوكسيل عدم النشاط الضوئي وحمض ثنائي الكربوكسيل نشيط ضوئياً ، حل الترتيب . أكتب الصيغ التركيبية المختزلة لكل منها .

• جميعها عبارة عن سكريات D ، أي أن مجموعة الهيدروكسيل المرتبطة بذرة الكربون C^٥ تقع على الجانب الأيمن . وتختلف هذه السكريات عن D - أرايبيوز ، و D - وايبيوز (مسألة ٢٤-٢٣) التي تقع مجموعة OH المرتبطة بذرة الكربون C^٥ في كل منهما على الجانب الأيمن ، وهذا لابد وأن تقع مجموعة OH على C^٥ في كل من D - زايلوز ، D - ليكوز على الجانب الأيسر . وبما أن D - زايلوز يمثل حشاً ثنائي الكربوكسيل عدم النشاط الضوئي (ميزو) ، فيلزم أن تقع مجموعة OH المرتبطة بذرة C^٥ فيه على الجانب الأيمن ، وهو نفس الجانب الذي تقع فيه OH المتصلة بذرة C^٥ . وتقع مجموعة OH المتصلة بذرة C^٥ في D - ليكوز على الجانب الأيسر . انظر شكل ٢٥-١٠ .

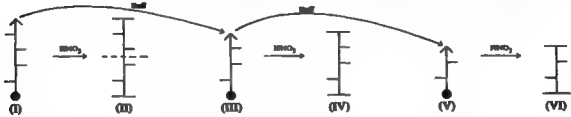


مسألة ٢٥-٢٥ قام فيشر بتعضير L - جلوز بأكسدة D - جلوكوز إلى اثنين من لاكتونات حمض الجلوتاريك القابلة للفصل . وقد تم اختزال هذه اللاكتونات إلى لاكتونات حمض جلوكونيك ثم أميد اختزالها مرة أخرى . اذكر تركيب جميع المركبات في هذه التفاعلات .

• انظر شكل ٢٥-١١



مسألة ٢٥-٢٦ يتأكد الألوهمكوز (I) بواسطة HNO_3 إلى حمض ميزو - جلوكاريك (II) . ويجعل تتحول روف (I) إلى (III) التي يتأكد إلى حمض ثلاثي الكربوكسيل نشيط ضوئياً (IV) . ويجعل تتحول روف (III) إلى (V) التي يتأكد إلى حمض L - (+) - طرطريك (VI) . اذكر تركيب المركبات من (I) إلى (VI) .
انظر شكل ٢٥-١٢ . نظراً لتكوين حمض L - (+) - طرطريك (VI) . فيجب أن يكون (I) سكر - L .



(شكل ١٢-٢٥)

مسألة ٢٥-٢٧ استنتج ما إذا كانت حلقة الهيبي أسيال في الجلوكوز تتكون من خمس أو ست ذرات من البيانات التالية ، ثم اكتب المعادلات التي تفلل جميع الخطوات . يتحول الجلوكوز أولاً إلى مشتق أحادي المثيل عند ذرة الكربون C^2 بواسطة $MeOH$ ، ثم يتم تحويله بعد ذلك إلى مشتق رباعي المثيل بواسطة Me_2SO ، $NaOH$ ، ويعادل مشتق خماسي المثيل الناتج بمحلول HCl اللاتل ، ثم تم أكسدته بقوة بواسطة NHO ليحلى حمض ٢,٢ - ثلاثي ميثوكسي سكيتيك وحمض ٢,٢,٢ - ثلاثي ميثوكسي جلوتاريك .

لدينا ما يلي :



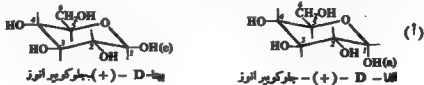
(تصلل مائياً مجموعة $OMe-C^1$ فقط ، وتبقى بقية الروابط الأثيرية ثابتة) . ومجموعات OH التي لم تتم مثيلتها في (A) هي تلك المجموعات التي تشترك في تكوين الحلقة ، وهي التي تتصل بذرة C^4 ، ذرة C^4 إذا كانت الحلقة خماسية (فيرانوز) أو C^5 ، C^4 الحلقة السداسية (بيرانوز) ، انظر شكل ٢٥-١٢ .

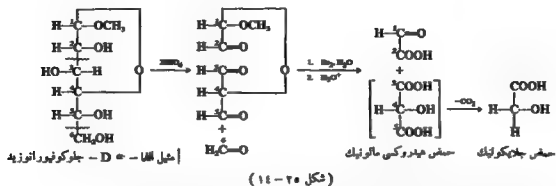
وتذكر الأكسدة القوية في الخطوات الأخيرة إلى كسر الروابط على جانبي المجموعة الثانوية .



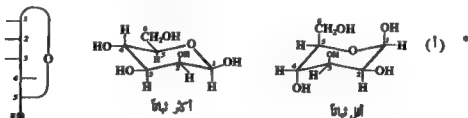
والطريق الذي يسرى فيه التفاعل هو (a) ، (b) اليرانوز ، و (c) ، (d) - الفيرانوز . والحلقة السداسية فقط هي التي تعطي نواتج التحلل المشاهدة .

مسألة ٢٥-٢٨ (أ) ارمس هيئة المتعد الفراغية لكل من α - ، بيتا - D - (+) - جلوكوبيرانوز . توضع المجموعة الفسفنة CH_2OH عادة في وضع استوائي . وفي صيغ فيشر المسطحة ، تكون مجموعات OH إيمينية في وضع تفراس بالنسبة لمجموعة CH_2OH وتلك التي على اليسار في وضع سن . (ب) لماذا تكون سظم الجلوكوبيرانوزيدات الموجودة في الطبيعة بيتا - أنومرات ؟

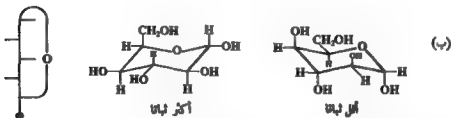




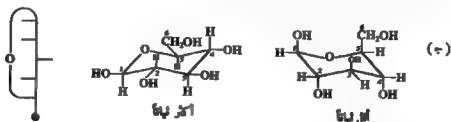
مسألة ٢٥ - ٢٥ ارسم الهيئات الفراغية الأكثر ثباتاً والأقل ثباتاً لكل من (أ) β -D - مالتو بيرانونوز (مسألة ٢٥-٩) .
 (ب) β -D - ألدو بيرانونوز (ليانوز هو أيسر C^2 جلوكوز ، انظر مسألة ٢٥-٢٥) ، (ج) β -L - جلوكوفورانونوز
 (د) β -D - جلوكوفورانونوز (ع) β -L - جلوكوفورانونوز .



توجد مجموعة CH_2OH ومجموعات OH الثلاث في وضع استوائي في الهيئة الفراغية الأكثر ثباتاً .



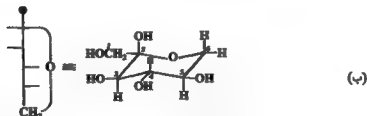
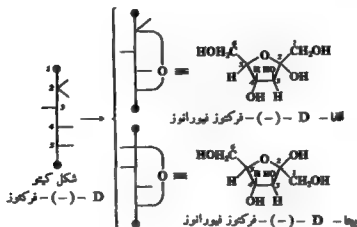
الهيئة الفراغية الأقل ثباتاً لها مجموعة CH_2OH (ع) وأربع مجموعات OH رأسية ، في حين أن الهيئة الفراغية الأكثر ثباتاً لها مجموعة CH_2OH (د) وأربع مجموعات OH استوائية .



الهيئة الفراغية الأكثر ثباتاً لها جميع المجموعات في وضع استوائي (د) ، والأقل ثباتاً لها جميع المجموعات في وضع رأسية (ع) .

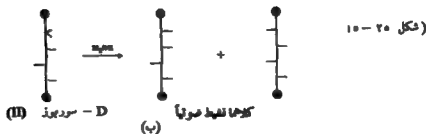
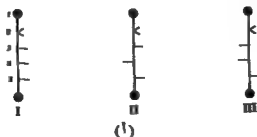
مسألة ٢٥ - ٢٩ أكّتب صيغة تركيبية لكل من (أ) β -D - فركتو - جلوكوفورانونوز ، (ب) β -D - فركتو - جلوكوفورانونوز .

في هذه الحالة يكون الموضوع الأنوميري هو C^2 .



مسألة ٢٥-٢٦ (١) أكّـب مبنياً حمولة لكل من الثلاث D - ٢ - كيومكوزات الأعمى بـمسند D - فركوز .
(ب) أي منها لا يسلو ميزو جليكيول عنه اعتراضه ؟ (ج) أي منها يسلو نفس الأوزان الناتج من D - جلاكيوز .
(مسألة ٢٥-٢٦) ؟

* (أ) انظر شكل ٢٥-١٥ (أ). المائلة D تكونها $\text{OH}-\text{C}$ على الجانب الأيمن. (ب) أنظر شكل ٢٥-١٥ (ب). (ج) مركب III هو D- ، تاجانوز ، نظراً لأن مجموعات OH المتصلة بلمرات $\text{C}^2, \text{C}^3, \text{C}^4$ لها نفس الجهة الفراغية التي لمجموعات OH المتصلة في D- جلوكوز



٢٥ - السكريات المتكيفة

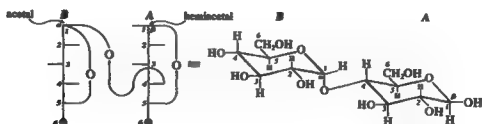
تشتمل السكريات التالية على مجموعة هيدروكسيل من أحد السكريات الأحادية (أجليكون aglycone ، ويرمز له A) مرتبطة بذرة الكربون الأنوميرية السكر الإحادي الثاني B. والسكر الثالث عبارة عن جلايكوزيد لسكر B.

مسألة ٢٥-٢٢ (أ) يحصل المالتوز (II) إلى D - جلوكوز بواسطة المالتاز ، وهو أنزيم نوعي لمركبات III - جلايكوزيدات (ب) يتحلل (II) محلول فهايج ، ويدخل في عملية دوران متبادل كما يتأكسد بواسطة Br₂ في الماء إلى حمض D - مالتويونيك ، الحمض (ج) يتفاعل (II) مع Me₂SO ، NaOH لتكوين مشتق ثنائي مثيل (III) الذي يتحلل مائياً بعد ذلك إلى ٢,٤,٦,٧ - تترا - O - مثيل - D - جلوكوز (IV) ، حمض ٢,٤,٦,٧ - تترا - O - مثيل - D - جلوكونيك (V) . استنتج تركيب المالتوز .

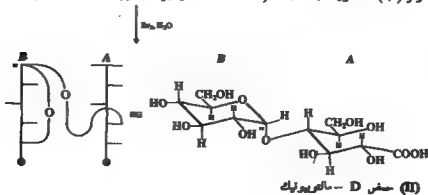
° (أ) يتكون المالتوز من جزئين من الملوكون من طريق رابطة III - جلايكوزيدية . (ب) المالتوز سكر يتحلل وعلى ذلك فهو يحصى على مجموعة هيمي أسيتال حرة واحدة A . تتأكسد ذرة الكربون الأنوميرية C^١ .

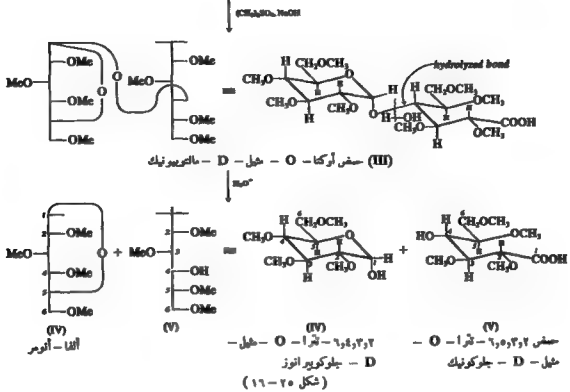


في A إلى مجموعة كربوكسيل COOH لتصل (II) . (ج) يبدأ (V) من الوحدة A (الأجليكون) . وترتبط الوحدة A خلال مجموعة OH المتصلة بذرة الكربون C^١ ، نظراً لأن هذه المجموعة في (V) لم تتم مثيلتها . وينشأ (IV) من B . وبما أن المجموعة C^١-OH في (IV) لم تتم مثيلتها ، فلابد وأنها تشترك في تكوين حلقة البيرانوز . ووحدة A كذلك عبارة عن بيرانونز ، ويستبعد البيرانوز لأن مجموعة C^١-OH اللازمة لتكوين حلقة هذا الحجم عبارة عن جزء من الوحدة الجلايكوزيدية . وعدم التأكد الوحيد في هذا التركيب هو الهيئة الفراغية لذرة الكربون الأنوميرية في A ، والتي يفترض أنها تتخذ هيئة هذا الأكثر ثباتاً . انظر شكل ٢٥-١٦ .



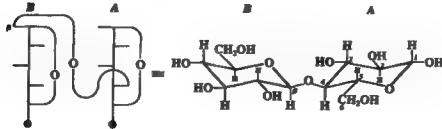
(I) يبدأ - أنومر (+) - مالتوز ، ٤ - O - (III - D - جلوكوزيد البيرانوز) - D - جلوكوزيد البيرانوز





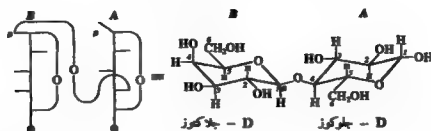
مسألة ٢٥ - ٢٤ انقواس الكيمياء السليويوز ، التي يفصل من عديد السكريات السليولوز ، تشبه عواص المالتريوزا ما أنه يحصل مالياً بواسطة الإيمالين emalin . ما هو تركيب هذا السكر الثالث ؟

* علناً المالتوز ، فان السليويوز عبارة عن بيتا - جلوكوزيد . (تدور وحدة الأجليكون ١٨٠° لتسمح بوجود زاوية رابطة مقولة بالنسبة للوصلة الجليكوزيدية) .



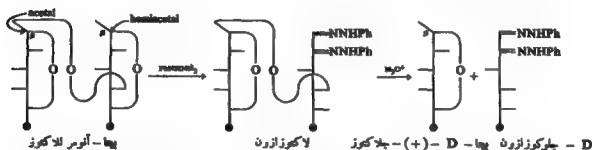
مسألة ٢٥ - ٢٥ استخرج تركيب السكر الثالث اللاكوز . (أ) يحصل مالياً بواسطة الإيمالين إلى D - جلوكوز - D - جلوكوز . (ب) سكر محلول ، ويدخل في عملية الدوران المتبادل (ج) يكون أوزاناً يحصل مالياً إلى D - جلوكوز ، D - جلوكوزانون . (د) تحلى الأكسدة المحقة ثم القليلة ويلجأ التسل المائي ، تنتج مشابهة لتلك النتائج المشاهدة في حالة D - مالتوز .

(أ) اللاكوز عبارة عن بيتا - جلوكوزيد تتكون من D - جلوكوز ، D - جلوكوز : (ب) به مجموعة هيمي أسيتال حرة . (ج) نظراً لأن وحدة الملوكون هي التي تتكون الأوزانزون فهي A ولا بد أن تحتوي حل وصلة الهيمي أسيتال . ولاكوز هو بيتا - جلوكوزيد . (د) كلا الوصلتين عبارة عن بيرانوز وهما متصلان من طريق C⁴-OH في وحدة الملوكون .



مسألة ٢٥ - ٣٩ استخدم الصيغ القليلة لتوضيح كيف أن تكوين الأوزونيد يرمح من حل أن وحدة الجلوكوز في اللاكتوز هي التي تتغير حل وحدة الميس أسيال (مسألة ٢٥ - ٢٥).

يصل اللاكتوز أوزون مائياً إلى D - (+) - جلاكتوز ، D - جلوكوز أوزون .

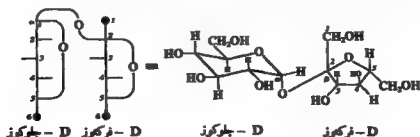


مسألة ٢٥ - ٣٧ (أ) اذكر تركيب السكر (سكر القصب والبنجر) من المعلومات التالية : (١) يصل مائياً بواسطة اللاكاز أو الإيسلين إلى خليط من D - (+) جلوكوز ، D - (-) فركتوز . (٢) لا يتحلل بحلول فلهنج ولا يدخل في عملية دوران متبادل . (٣) تسلي الخلية ثم التحلل المائي ٦,٤,٧,٧ - تيرا - O - خيل - D - جلوكوز ، تراثيل - D - فركتوز (ب) ماهي البنية التركيبية غير المتكافئة ؟

(أ) السكر به وحدة جلوكوز متصلة بوحدة فركتوز . والوحدة للـ - بالنسبة لأحد السكريات الأحادية ، ويها بالنسبة للآخر . (٢) لا توجد به مجموعة ميس أسيال . وتصل مجموعة الهيدروكسيل عند C٥ في الجلوكوز مع مجموعة الهيدروكسيل عند C٥ في الفركتوز لتكوين أسيالين . (٣) وحدة الجلوكوز عبارة عن بيرانون ، ومجموعة الهيدروكسيل C٥-OH لم يتم حلها .

(ب) الوصلات الجليكوزيدية : الوصلة إلى الجلوكوز عبارة من اللـ والوحدة للفركتوز .

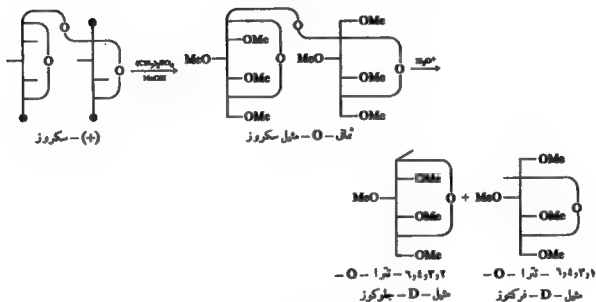
جميع حلقة اللاكتوز : عبارة من فيودانوز . (+) - سكروز عبارة من اللـ - D - جلوكوز أوزونيل - D - فركتوز فيودانوزيد أو - D - فركتوز فيودانوزيل - اللـ - D - جلوكوز - بيرانونيد .



يطلق مول واحد من السكروز مولاً واحداً من كل من الجلوكوز والفركتوز ، وللدوران الترمي عبارة عن نصف حاصل جمع دوران السكرين الأحاديين أي :

$$\cdot^{\circ}19,9 = ((^{\circ}97,1 -) + ^{\circ}07,7 +) \downarrow$$

مسألة ٢٥ - ٢٩ اكتب الضامات الخاصة بمشلة السكرورز وتطه المائي .



POLYSACCHARIDES ٢٥ - ٦ عديدة السكريات

مسألة ٢٥-٤٠: يحلل عديد السكريات الأيلوز مائياً ، وهو مكون اتفاقاً من يوبوب من الله ليحلي (+) - مالتوز ، D - (+) - جلوكوز . وعند خلية الأيلوز تم تحلل مائياً ، يحلي أسماً ١,٢,٣,٤ - ثاؤن - O - شيل - D - جلوكوز . بير اتوز . استنتج تركيب الأيلوز .

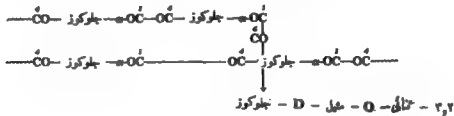
يعبر الأملوز حل وحدة D - جلوكوز محصلة بلدة الكربون C^{14} بالوحدة الأخرى بواسطة وصلة الفا - جلوكوزيدية (مسألة ٧٥-٣٣ (١)). ويتم الحصول إلى ذلك بنزل المائزر ، وهو الفا - جلوكوزيد ، ومشتق ١,٣,٢ - ثلاث - O - شيل .
تكون C^{14} -OH حلقة البروتوزيد .

مسافة ٢٥-٤٩ تعطي مثيلة الأميلوز ونمطه الثاني (مسافة ٢٥-٤٠) ٠,٢-٠,٤ % ٢,٢,٤,٦- ثرا-O-مethyl-D-جلوكوز. اشرح أصل هذا المركب.

تسمى المجموعة الجلاكوزيدية الطرفية في الجلوكون على مجموعة $\text{C}-\text{OH}$ حرة وهي تطلق تسمى تروا- $\text{O}-$ هيل التي نحن

مسألة ٢٥-٢٦ يسلك الأميلوبكتين ، وهو الجزء غير النابت في اللد من نشا ، مسلك الأميلوز فيما إذا أنه يتكون قدر أكبر من α -D-جلوكوز - ٦٠,٣,٧ - ثرا - O - ميثل - D - جلوكوز (٥)٪ ، وكية متساوية من ٢,٧ - ثا - O - ميثل - D - جلوكوز . استنتج تركيب الأميلوز .

يجب أن الأميلوبكتين ، مثل الأميلوز ، حل سلاسل من وحدات D - جلوكوز تتكون من طريق وصلات ألفا - جلوكوزيدية مع C^٤ في وحدة الجلوكوز التالية . وأحياناً وكل فترة حل طول السلسلة قد لا تكون المجموعة C^٤-OH حرة ، ولكنها تستقيم لتفريع سلسلتين عند الطرف الأجليكوز السلسلة . وبما أنه تتكون زيادة من ٦,٠٣,٧ - ثرا - O - ميثل - جلوكوز ، فإن سلاسل الأميلوبكتين تتكون أقصر من سلاسل الأميلوز .



مسائل إضافية

مسألة ٢٦-٢٧ كيف تختلف كل من الأبيرات والأونورات ؟
تختلف الأبيرات في الهيئة الفراغية حول مركز كيرال واحد في جزيئاتها أكثر من مركز كيرال . والأونورات عبارة من أبيرات يكون فيها الموقع الكيرال أصلاً ذرة كربون مجموعة كربونيل .

مسألة ٢٥-٢٦ ما هو مركب الإين دايرل الذي ينتج من D-فركتوز ، ويكون أبيسر C^٥ له هو D-الوز ؟
انظر شكل ٢٥-١٧ .

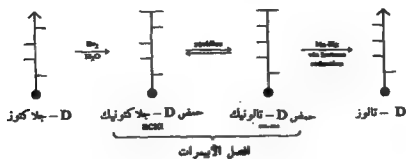


شكل ٢٥-١٧

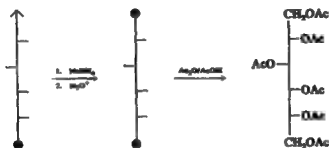
مسألة ٢٥-٢٦ مارج سكر أحادي بواسطة HCN ، ثم حل الناتج مائياً وانعزل إلى حمض كربوكسيل بتسليمه مع HI : P .
ما هو الحمض الكربوكسيل المتكون إذا كان السكر الأحادي هو (أ) D-جلوكوز ، (ب) D-مالتوز ، (ج) D-فركتوز ، (د) D-أرابينوز ، (هـ) D-أريثروز ؟

(أ) ، (ب) حمض - هـ - ميثنوك . (ج) - ٢ - ميثل - ميثانوك . (د) حمض - هـ - ميثانوك (هـ) حمض - هـ - ميثانوك .
مسألة ٢٥-٢٦ كيف تختلف D-تالوز من أبيسر C^٥ ، D - جلوكوز (مسألة ٢٥-٢٠) ؟

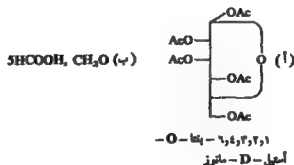
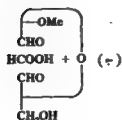
انظر شكل ٢٥-١٨ .



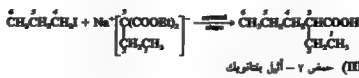
مسألة ٢٥-٧٠ كيف تحول D-جلوكوز إلى مكا-O-إسجل-D-سوريحول (جلوكيتول بول استر) .
أنظر شكل ١٩-٢٥ .



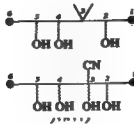
مسألة ٢٥-٧٥ اذكر أسماء وسبع نواتج تفاعل الكا-D-مانوز (مسألة ٢٥-٩) مع كل من : (١) Ac_2O ، بيرامين ؛
(ب) HIO_4 ، HCl ، CH_3OH ثم HIO_4 ؛ (ج) H_2NOH ؛ (د) HCl ، CH_3OH ، HIO_4 ؛ (هـ) H_2O^+ ، Na-Hg ، CO_2 ،
(ز) PhCH=O ثم PhNHNH_2 .







ولوضع COOH على C³ يتفاعل السيتروبيروني ، فإن C³ يجب أن تكون ذرة كربون كيرال في (I) . وكل ذلك المركب (I) هو ٢- كيرميكوز .



والمركب (III) هو

(الخط المتعرج يدل على حبة فراغية غير معروفة) .

مسألة ٢٥ - ٥٢ : ما هو D- بنتوز الذي يتأكسد إلى حمض ثنائي القاعدة غير نشيط ضوئياً ويحول في تدهور ووف ليعطي ثروز يكون حمض الجلايكاريك الناتج منه هو حمض ميزو - طرفيك ؟

والجواب : أنظر شكل ٢٥ - ٢١ .



شكل ٢٥ - ٢١

مسألة ٢٥ - ٥٢ : استنتج التركيب الحاصل لكل من السكريات التالية : (أ) مركب $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$ يعطي بعد أكسدة حمض البروم ، ثم خليه للماء بواسطة المائات ، كل من $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - ثنائي - O - ثيل - D - زيلوز ، وحمض ٢,٣ - ثنائي - O - ثيل - L - أرابيك . (ب) (+) - بنشيدروز ، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ، يتحول لمحول فوننج ويحول في عملية دوران متبادل ، ويحول مائياً بواسطة الألبانين إلى D - جلوكوز . وتسمى المية ثم الحاصل للماء $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - ثنائي - O - ثيل - D - جلوكوز ، و $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - ثنائي - O - ثيل - D - جلوكوز . (ج) ثريالوز ، $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ سكر غير مختزل ، وهو يحلل مائياً إلى D - جلوكوز فقط بكل من المائات أو الحمض المائي . وتسمى المية ثم الحاصل للماء $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - ثنائي - O - ثيل - D - جلوكوز فقط . (د) أيسوترجالوز يجب ثريالوز فيما عدا أنه يحلل مائياً بواسطة الألبانين أو المائات .

الفصل السادس والعشرون

الصلب الكيميائي

ملحظة :

وحدات النظام الدولي SI للطول والحارة والضغط هي m ، K ، Nm^{-2} على الترتيب . وسنظل الوحدات الأخرى (غير SI) شائعة الاستخدام ، ويجب أن يكون الطالب قادراً على تحويل هذه الوحدات إلى وحدات SI المقابلة : يمكن التمييز عن الحجم بالآترات (الرمز L) ، لتر بالوحدة للشفة m^3 (و dm^3 ، cm^3 ، إلخ) .

الطول والحجم :

حول $1,04 \text{ \AA}$ إلى pm . ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} m$ ، $1 pm = 10^{-12} m$ ، $1 \text{ \AA} = 100 pm$ ، $1,04 \text{ \AA} = 104 pm$) .

حول $2,000 \text{ nm}$ إلى \AA ($1 \text{ nm} = 10^{-9} m$ ، $1 \text{ \AA} = 10^{-10} m$ ، $1 nm = 10 \text{ \AA}$ ، $2,000 nm = 20,000 \text{ \AA}$) .

حول $2,0$ لتر إلى dm^3 (لتر يمكنه dm^3 ، وهكذا $2,0$ لتر = $2,0 dm^3$) .

حول $2,0$ لتر إلى m^3 . ($2,0$ لتر = $2,0 dm^3$ ، $2,0 dm^3 = (2,0 \times 10^{-3}) m^3$ ، $2,0 \times 10^{-3} m^3 = 2,0 \times 10^{-3} m^3$) .

حول $2,0 mL$ إلى dm^3 ($2,0 mL = 2,0 \times 10^{-3} dm^3$ ، $2,0 \times 10^{-3} dm^3 = 2,0 \times 10^{-3} dm^3$) .

الحرارة :

حول $10^\circ C$ إلى K (صفر $^\circ C$ ، $273 K$ ، وهكذا $10^\circ C = 283 K$) .

حول $10,2^\circ C$ إلى K ($10,2^\circ C = 283,2 K$ ، $273 K + 10,2 = 283,2 K$) . لاحظ أن صفر $^\circ C = 273,15 K$ تماماً .

الضغط :

حول $402 Pa$ إلى Nm^{-2} (الباسكال Pa ، يكافئ Nm^{-2} ولكنه ليس من وحدات SI وهكذا $402 Pa = 402 Nm^{-2}$) .

حول $1,2$ جو إلى Nm^{-2} ($1 \text{ جو} = 101325 Nm^{-2}$ ، وهكذا $1,2 \text{ جو} = 121590 Nm^{-2}$ وهي تساوي صفحة $(121590 Pa)$.

حول 221 بار إلى Nm^{-2} ($1 \text{ بار} = 10^5 Nm^{-2}$ ، وهي بذلك أقل قليلاً من 1 جو ($1 \text{ جو} = 1,01325 \times 10^5 Nm^{-2}$) .

مكلاً 221 بار = $221 \times 10^5 Nm^{-2}$ ($221 \times 10^5 Pa$) .

٢٦ - ١ الصيغ والكتل الجزيئية النسبية

صافي $26 - 1$ مائي أقل كثة مولارية (M) ممكنة للمركب يعبرى على $14,4\%$ كربون ؟

* الجزيء الواحد من المركب يجب أن يعبرى على ذرة كربون واحدة على الأقل . وبما أن الكثافة المولارية للكربون هي $12,01 \text{ جم مول}^{-1}$ فإنه إذا وجدت ذرة كربون واحدة في المركب لفي نحن بمسده ، يجب أن تكون نسبة الكربون الثورية

$$M = \frac{12,01 \text{ جم مول}^{-1}}{100 \times 14,4\%} \text{ كما ورد بالنسبة}$$

$$M = \frac{100 \times 12,01}{14,4} = 83,4 \text{ جم مول}^{-1}$$

(لاحظ كذلك أن أصغر كتلة جزيئية نسبية (M_r) للمركب ستكون 83,4).

مسألة ٢٦-٢٧ غاز (X) يتكون من 84,41٪ كربون ، 15,60٪ هيدروجين . وتحت ظروف قياسية ، تكون كتلة المول (m°) من هذا الغاز مساوية ٦,٢٤ جم . على صيغته الجزيئية ؟

(الظروف القياسية ، أوسط الضغط والحرارة القياسين ، 273°K (صفر $^{\circ}\text{C}$) ، $101,3 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ (١ جو)).

بما أن حاصل جمع النسب المئوية للكربون والهيدروجين يساوي 100٪ فإن هذا يعني عدم وجود أي عنصر آخر في المركب . والنسبة الأولية لأي مركب هي أبسط نسبة صحيحة لعدد الذرات الموجودة من كل نوع . ويتم الحصول على هذه الأرقام بقسمة كل نسبة مئوية على الكتلة الذرية للنسبة (A_r) للعنصر وهكذا .

العنصر	نسبة العنصر المئوية في المركب	A_r	العدد النسبي للذرات
C	84,41 ÷	12,01	7,028
H	15,60 ÷	1,01	15,45

أقم هذه الأرقام الناتجة على أصغرها للحصول على أقل نسبة :

$$C = \frac{7,028}{7,028} = 1,00 \quad H = \frac{15,45}{7,028} = 2,20$$

وبما أن النسبة C : H كانت جديداً غير صحيح ، فيتم ضرب أرقام هذه النسبة في أعداد صحيحة للحصول على القيم التالية :

1 ×	2 ×	3 ×	4 ×	5 ×	6 ×	7 ×	8 ×
C 1,00	C 2,00	C 3,00	C 4,00	C 5,00	C 6,00	C 7,00	C 8,00
H 2,20	H 4,40	H 6,60	H 8,80	H 11,00	H 13,20	H 15,40	H 17,60

والرقم الذي يمثل أبسطاً صحيحاً هو رقم ٥ ، وعلى ذلك تصبح النسبة الأولية للمركب (X) هي C_5H_{11} والكتلة المولية النسبية C_5H_{11} هي :

$$5 \times 12,01 \text{ جم مول}^{-1} + 11 \times 1,01 \text{ جم مول}^{-1} = 72,16 \text{ جم مول}^{-1}$$

تُحسب الكتلة المولارية للمركب (X) (وهي تساوي عددياً الكتلة الجزيئية النسبية) ، من الكتلة w لينة من الغاز تحت الضغط ودرجة الحرارة القياسيين باستخدام قانون الغاز المثالي :

$$PV = nRT = \frac{w}{M}RT$$

$$\frac{(K ٢٧٣)(\text{mol}^{-1}K^{-1}J ٨,٣١٤)(١,٢٤)}{(m^3 ٣^{-١٠} \times ١)(Nm^{-2} ١٠ \times ١,٠١)} = \frac{wRT}{PV} = M$$

$$١٤٢,٤ \text{ جم مول}^{-١} (\text{ذكر أن } Nm^{-2} = Jm^{-2})$$

وبطريقة أخرى ، يشغل مول واحد من الغاز عند الضغط ودرجة الحرارة القياسيين $dm^3 ٢٢,٤$ (الحجم المولاري) بحيث تكون كتلة المول الواحد من الغاز (X) $٢٢,٤ \times ٦,٣٤ = ١٤٢,٠$ جم.

وتساوي الكتلة المولارية النسبية C_9H_{11} (النسبة الأولية) $٧١,١٦$ جم مول $^{-١}$ في حين تساوي الكتلة المولارية للغاز (X) $١٤٢,٤$ (أو $١٤٢,٠$) جم مول $^{-١}$.

وبذلك نضاض النسبة الأولية C_9H_{11} لنصل على النسبة الجزيئية $C_{10}H_{22}$.

مسألة ٢٦-٢٩ تشغل حبة من بخار عضوي وزنها $٠,٣٢٢$ جم عند $٢٧٣ K$ ($١٠٠^\circ C$) و ٧٤٠ Torr حجماً قدره $٦٢,٧$ سم 3 ($٠,١٢٧ dm^3$). وعند تحليل هذه المادة مرتين أسطت التركيب العنصري $C = ٦٥,٠٠ \%$ ، $H = ٥,٦٥ \%$ ، و $C = ٦٥,٢٥ \%$ ، $H = ٥,٣٥ \%$ ، فما هي النسبة الجزيئية لهذه المادة ؟

* نظراً لتقارب النسبتين بدرجة كافية فيمكن أخذ متوسطهما وبذلك

$$C = ٠,٥ = (٦٥,٢٥ + ٦٥,٠٠) / ٢$$

$$H = ٠,٥ = (٥,٣٥ + ٥,٦٥) / ٢$$

وحاصل جمع نسب الكتلة لكل من الكربون والهيدروجين هو $٧٠,٩٤ \%$ والباقي ونفكره $٢٩,٧٠ \%$ يفترض أنه أكسجين . ونحسب النسبة الأولية في جدول ٢٦-١ بالطريقة المذكورة في مسألة ٢٦-٢٩ .

جدول ٢٦-١

١	٢	٣	٤	٥
E (العنصر)	%E في المركب	Ar (الكتلة الذرية النسبية للعنصر)	nE (العدد النسبي للذرات)	nE / أقل nE
C	٦٥,٤٢	١٢,٠١	٥,٤٥	٢,٠٠
H	٥,٥٠	١,٠١	٥,٤٥	٢,٠٠
O	٢٩,٠٧	١٦,٠٠	١,٨٢	١,٠٠

لحم العدد النسبي للذرات الموجودة (السود الرابع) على أقل قيمة ($١,٨٢$) للحصول على القيم في السور الخامس . والنسبة الأولية هي C_9H_9O ، وتبلغ كتلة مول واحد من C_9H_9O $١٥٥,٠٦$ جم .

وتم الحصول على الكتلة المولارية الحقيقية من بيانات الكتلة . الكتلة $w = ٠,٣٢٢$ جم . الحجم $V = ١٠ \times ٠,٦٧٧$ dm³
 الحرارة $T = ٢٧٣$ K . الضغط $p = ٧٤٠$ Torr ≈ ٧٤٠ مم زئبق $\times ٠,٩٨٢ \times ١٠^{-٣}$ Nm⁻² (٧٦٠ Torr = ١ جو = $١,٠١ \times ١٠^{-٣}$ Nm⁻²) . كذا $N = ١$. وعلى ذلك :

$$\frac{(٢٧٣) (٨,٣١٤) (٠,٣٢٢)}{(١٠ \times ٠,٦٧٧) (١٠ \times ٠,٩٨٢)} = \frac{wRT}{PV} = M$$

$$= ١٦٢,٠ \text{ جم مول}^{-١}$$

وبما أن الكتلة المولارية المشاهدة ($١٦٢,٠$ جم مول^{-١}) تساوي ٢ \times الكتلة المولارية الصيغة C_2H_2O على التقریب
 ($٨٠,٠ \times ٢$) ، فيجب أن تكون الصيغة الجزيئية ثلاثة أضعاف الصيغة الأولية أي $C_4H_4O_2$.

مسألة ٢٦ - أعطى الإسراق الكلل لعينة من مركب طوي (X) وزنها ٨٥٨ جم ، $٢,٦٢$ جم CO_2 ، $١,٢٨$ جم H_2O .

(أ) أوجد النسبة المئوية للتركيب (X) . (ب) ما هي أقل كتلة جزيئية نسبية (Mr) لهذا المركب ؟

(أ) كتلة الكربون في $٢,٦٢$ جم CO_2 وفي الصيغة هي :

$$\text{كتلة } CO_2 \times \frac{Ar C}{Mr CO_2} = ٢,٦٢ \times \frac{١٢,٠١}{٤٤,٠١} = ٠,٧١٨ \text{ جم}$$

أي $(٠,٧١٨ + ٠,٨٥٨) \times ١٠٠ = ٨٢,٧$ % في المركب (X) . وكتلة الهيدروجين في العينة وفي H_2O جم $١,٢٨$ هي :

$$\frac{٢,٠١٦}{١٨,٠١٥} = (١,٢٨ \text{ جم}) \times ٠,١٤٢$$

أي $(٠,٨٥٨ + ٠,١٤٢) \times ١٠٠ = ١٠٠$ % في المركب (X) . وبما أن حاصل جمع نسب المئوية للكربون والهيدروجين هو ١٠٠ % ، فيجب أن غيب الأكسجين .

(ب) باستخدام الطريقة المذكورة في مسألة ٢٦ - ٢ .

E	$nE = Ar + \frac{1}{2}E$			$١,٩٧ nE$	المسافات من ٢
C	٨٢,٧	١٢,٠١	١,٩٧	١,٠٠	٢,٠٠
H	١٦,٧	١,٠١	١,٦٥	٢,٢٧	٧,١١

ويبدو من هذه النتائج أن الصيغة الأولية هي C_2H_2 ، ولكن هذه الصيغة لا تناسب أي صيغة عامة لأي هيدروكربون ، فإن الهيدروكربون لا يمكن أن يتجرى على عدد فردي من ذرات الهيدروجين وعلى هذا لابد من مضاعفة هذه الصيغة لتتصل على C_4H_4 (الكان C_2H_2) . وكتلة النسبة المقابلة هي :

$$١٨ = (١٤ \times ١) + (١ \times ٢)$$

ولرأنا استخدمنا العدد ٨ المضاعفة في الجدول السابق لحصلنا على الصيغة الأولية C_4H_4 وهي تتجوى كذا على عدد فردي من ذرات الهيدروجين .

مسألة ٢٦ - ٥ عند تحليل مركب (X) أنشأ البيانات التالية: (أ) يؤخذ إسرائاق ١١,٩ ج من (X) إلى تكوين ٢٧,٩٤ ج CO_2 ، ٤,٨٦ ج H_2O . (ب) تمت أكسدة ٢٣,٩ ج من (X) بواسطة HNO_3 المركز ، ثم عرّضت الناتج لزيادة من محلول AgNO_3 ، حيث تكون ٣٠,٣ ج من AgCl على هيئة راسب . (ج) يتجسد محلول من ٤,٤٨ ج من (X) في ٥٠,٠ ج من البنزين عند $٣٠,٤٥^\circ\text{C}$ (f للبنزين هو ٥,١٢ K kg mol^{-1}) . ما هي الصيغة الجزيئية لهذا المركب ؟

$$(أ) \quad \frac{12,01}{44,01} \times 27,94 = \text{CO}_2 \text{ ج } 7,125 = \text{كربون ج } 7,125 \times \frac{12,01}{44,01} = 1,91 \text{ ج (X)} \quad (1)$$

$$\frac{2,016}{18,016} \times 4,86 = \text{H}_2\text{O ج } 0,524 = \text{هيدروجين ج } 0,524 \times \frac{1,008}{18,016} = 0,029 \text{ ج (X)}$$

(ب) يتحول الكلور في (X) إلى AgCl . ونسبة الكلور في AgCl هي ١٤٣,٣٢ ÷ ٢٥,٤٥ ، وبما أن وزن AgCl هو ٣٠,٣ ج فإن وزن الكلور في (X) هو

$$\frac{25,45}{143,32} \times 30,3 = 5,49 \text{ ج}$$

الوزن البكلي البنية في هذه الطريقة هو ٢٣,٩ ج وبذلك تكون نسبة الكلور الكلية في (X) هي

$$\frac{7,19}{23,9} \times 100 = 30,1\%$$

النسب المئوية للكربون (٦٤,١) ، الهيدروجين (٤,٤٠) ، الكلور (٣١,٣) تساوي ٩٩,٨% ، وبذلك فإن (X) لا يتغير على الأكسجين . ويتم الحصول على الصيغة الأولية كالتالي :

E	$nE = Ar + \%E$	nE	$\%E$	القضايف هو ١
C	٦٤,١	١٢,٠١	٥,٢٤	٦,٠٥
H	٤,٤٠	١,٠١	٤,٢٦	٤,٩٤
Cl	٣١,٣	٢٥,٤٥	٠,٨٨٢	١,٠٠

الصيغة الأولية هي $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$

(ج) تستخدم بيانات نقطة التجمد لإيجاد الكتلة المولية للمركب (X) . نقطة تجمد البنزين النقي هي ٢٧٨,٥٠ $^\circ\text{C}$ (٥,٥٠ $^\circ\text{C}$) ويتجسد المحلول المذكور عند ٢٧٦,٤٥ $^\circ\text{C}$ (٢,٤٥ $^\circ\text{C}$) . والاختصاص للمشتق من درجة التجمد هو :

$$\text{K } 2,00 = \text{K } 276,45 - \text{K } 278,50 = \Delta T_f$$

وتسلي مولية المحلول (molality m) بقانون راولت :

$$\Delta T_f = K_{fm} = K_f \frac{m}{MW}$$

حيث K_f هو ثابت الاختصاص للبنزين و m ، MW هي كتلة كل من اللاب والمذيب على الترتيب وهي في هذه الحالة $10 \times 4,48$ كجم من (X) ، $10 \times 50,0$ كجم من البنزين .

وَمُحْصُولُ عَلَى الكِفَّةِ المُولَاةِ المركَّبِ (X) مِنْ :

$$\frac{(3-10 \times 4,48) (0,12)}{(2,00) (3-10 \times 0,00)} = \frac{M}{\Delta T_{fW}} = M$$

$$= 0,2248 \text{ كجم مول}^{-1}$$

$$= 224,8 \text{ جم مول}^{-1}$$

والكِفَّةِ المُولَاةِ المركَّبِ C_6H_5Cl (الصيغة الأولية) هي 117,06 جم مول⁻¹ ، وبذلك تكون الصيغة الجزيئية التي كتبها $C_{12}H_{10}Cl_2$ هي 2 C_6H_5Cl أو $C_{12}H_{10}Cl_2$.

مسألة ٢٦-٩ تم تبخير عينة من هيدروكربون وزنها 11,70 جم حث 1 جو ، 100°م إلى غاز لتغلغل حسباً مقداره 0,0 لتر .
إلا كان لهذا المركب مشقق أساسي البروم واحد فقط ، فما هو تركيبه ؟

$$\frac{(4,72) (0,314) (11,70)}{(100-3-10 \times 0,00)} = \frac{M}{\Delta T_{fW}} = M$$

$$= 72 \text{ جم مول}^{-1}$$

وبما أن الكِفَّةِ المُولَاةِ هي 72 جم مول⁻¹ ، فإن أقصى عدد من ذرات الكربون يكون خمس ذرات (الكِفَّةِ المُولَاةِ 12 × 6 = 72 جم مول⁻¹) ويتبقى 12 (72 - 60) كعدد محتمل للذرات الهيدروجينية والمركب هو البنتان (C_5H_{12}) .
والتيوريتان فقط (2,2 - ثنائي ميثيل بروبان) ، $C(CH_3)_4$ ، هو الذي يعطى مشققاً واحداً فقط من أساسي البروم .

مسألة ٢٦-٧ الكِفَّةِ المُولَاةِ النسبية M_r للتايروزين 181 . إذا أُحرق أحد البروتينات على 0,22 ٪ من هذا المحلول الأميني
فما هي أقل كِفَّةِ مُولَاةِ لهذا البروتين ؟

* يحسب المول الواحد من البروتين على 1 مول من التايروزين وتكون كتلته 181 ن جم مول⁻¹ . والكِفَّةِ المُولَاةِ تصبح :

$$M = \frac{181 \text{ ن جم مول}^{-1}}{0,0022} = 82,000 \text{ ن جم مول}^{-1} = 82,000 \text{ ن كجم مول}^{-1}$$

وطا هو الحد الأدنى حيث ن = 1 .

مسألة ٢٦-٨ الهيسوجليولين عبارة عن كروموبروين به أربع ذرات من الحديد ($M_r = 56$) في كل جزيء . وتبين من التحليل
أحواثه على 0,30 ٪ حديد ، فإلى الكِفَّةِ المُولَاةِ النسبية (M_r) هيسوجليولين ؟

تغل ذرات الحديد الأربع ما يقرب 0,30 ٪ من الكِفَّةِ المُولَاةِ للبروتين ، وعلى ذلك

$$M_r = \frac{56 \times 4}{0,0030} = 74,666$$

مسألة ٢٦-٩ حث معالجة 1,78 جم من حمض الفلأ - أسيت نشيط شويلاً (A) بحمض النتروز $HONO$ ، تصاعد 448 سم³
من النتروجين حث معدل الضغط والحرارة ، فإلى الصيغة الجزيئية لهذا الحمض ؟

كمية التروجين المصادم هي :

$$\frac{dm^2 \cdot 0,448}{dm^2 \cdot mol^{-1} \cdot 22,4} = 0,020 \text{ مول}$$

وبما أن مولا واحداً من (A) يمثل مولا واحداً من التروجين فهنا يعني أن ١,٧٨ جم من (A) المستخلصة تساوي هي الأخرى ٠,٢٠ مول من (A) وتصبح الكتلة المولارية :

$$\frac{1,78}{0,20} = M = 89,0 \text{ جم مول}^{-1}$$

والجزء الأساسي في أي جسد للأما - أميني هو



وكتلة المولارية هي ٧٣ جم مول⁻¹. وبما أن الكتلة المولارية للمركب (A) هي ٨٩,٠ جم مول⁻¹ فإن المستبدلات المرتبطة بهذا الجزء يجب أن تكون كتلتها $M = 16$ جم مول⁻¹. وهذا يتفق مع مجموعة CH_3 واحدة (١٥ جم مول⁻¹) ، وفرة هيدروجين واحدة (١ جم مول⁻¹) ، والمركب هو الألائين (جسد للأما - أمينو بروبانويك) وهو نشيط ضوئياً .

٢٦ - ٢ الخواص المرتبطة

مسألة ٢٦-١٥ ثابت الانخفاض (ثابت الانخفاض الجزئي لنقطة التجمد) الكافور كليب هو $K = 40$ كجم مول⁻¹. وينصهر الكافور النقي عند $K = 402$ (°١٧٩ م). وعند إذابة ٠,١٠٨ جم من مركب A في ٠,٩٠ جم من الكافور ، ينصهر المحلول عند $K = 429$ (°١٦٦ م). أوجد الكتلة الجزيئية التقريبية (M_r) للمركب A .

يصل قانون راؤولت (مسألة ٢٦-٥) ((الانخفاض في نقطة التجمد كما يلي :

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= K_f \frac{w}{Mw} \\ \frac{(429 - 402) \times 0,108}{(402 - 402) \times 0,90} &= \frac{K_f w}{\Delta T_f Mw} = M \dots \\ 369,2 &= \text{كجم مول}^{-1} \\ 369,2 &= \text{جم مول}^{-1} \\ 369,2 &= M_r \therefore \end{aligned}$$

مسألة ٢٦-١١ الكتل الجزيئية النسبية للجزيئات الكبيرة مثل البروتينات ، والنشا والبرمغرات التخليقية يفضل تعيينها من طريق الضغوط الأسموزية . الضغط الأسموزي (π) لمحلول بول بروبيلين في البنزين عند 298 K (°٢٥ م) هو $0,100 \text{ Nm}^{-2}$ ($\text{Torr} \cdot 0,100$) ويصغى هذا المحلول حل ٠,٢٠ جم من البرمغري في ٠,١ $\times 10^{-3} \text{ m}^3$ (أو ٠,١ dm^3 ، ١٠٠ سم^٣) من البنزين . أوجد M_r لهذا البرمغري .

* معادلة الضغط الأسموزي هي $\pi V = nRT$ حيث V هي حجم اللاب ، n هي كمية اللاب . وبما أن

$$n = \frac{w}{M} \quad \pi = \frac{WKT}{MV} \quad \text{and} \quad M = \frac{WKT}{\pi V}$$

$$\frac{(0.270)(8.314)(298)}{(20.9)(3 \times 10^{-3})} = M \therefore$$

وبما أن $N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ فإن $M = 2.81 \times 10^5 \text{ جم مول}^{-1} = 281 \times 10^3$.

٢٦ - ٢٧ - ٢٨ - ٢٩ - ٣٠

مسألة ٢٦-٢٧ في تفسير السيكلو هكسين من السيكلو هكسانول ، أعطت ٥٠ جم من سيكلو هكسانول حمضية قدرها ٢٠ جم من سيكلو هكسين ، فما هي النسبة المئوية لخصبة السيكلو هكسين ؟

* المعادلة هي $C_6H_{12}OH \rightarrow C_6H_{12} + H_2O$. يعطي مول واحد من السيكلو هكسانول ($Mr = 100$) مول واحد من السيكلو هكسين ($Mr = 84$) إذا كانت الحمضية ١٠٠٪ (الحمضية النظرية) . وبما أننا استخدمنا ٥٠ جم من السيكلو هكسين (٥٠ مول) من السيكلو هكسانول وبذلك تكون الحمضية النظرية من السيكلو هكسين هي ٥٠ مول (٤١ جم) . وبما أنه قد تم الحصول فعلاً على ٢٠ جم من السيكلو هكسين ، فإن النسبة المئوية لخصبة هي :

$$\frac{\text{الحمضية الفعلية}}{\text{الحمضية النظرية}} = 100 \times \frac{20}{41} = 49\%$$

مسألة ٢٦-٢٧ عند تفاعل البنزين ، أعطت ١٠ جم من البنزين ٧٩.١٪ من النتروبنزين ، فما هي كمية النتروبنزين المتكونة ؟

* توضح المعادلة

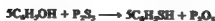


أن مول واحد من البنزين (٧٨ جم) يعطي مولاً واحداً من النتروبنزين (١٢٣ جم) إذا كانت الحمضية ١٠٠٪ . وإذا استخدمنا ١٠ جم من البنزين (٧٨/١٠ مول) ، فإن الحمضية ١٠٠٪ تعطي ٧٨/١٠ مول من النتروبنزين وهي :

$$16 \text{ جم} = \left[\frac{\text{جم}}{\text{مول}} \times 123 \right] \left[\frac{10}{78} \text{ مول} \right]$$

والحمضية الفعلية هي ٧٩.١٪ من هذه القيمة أو $16 \times 0.791 = 12.66$ جم .

مسألة ٢٦-٢٧ يتفاعل الفينول مع P_2O_5 لتكوين فينول .

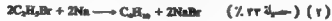


إذا تفاعل ٢٢.٥ جم من الفينول مع ١٠ جم من P_2O_5 ، فما هو الوزن النظري لمركب $PhSH$ المتكون ؟.

* . توضح المعادلة الموزنة أن ٥ مول من الفينول ($Mr = 94$) يتفاعل مع مول واحد من P_2O_5 ($Mr = 142$) لتنتج ٥ مول من $PhSH$ ($Mr = 110$) . ونعني غليظ التفاعل حل ٢٢.٥ جم (٠.٢٤٠ مول) من الفينول ، ١٠ جم (٠.٠٧٠ مول) من P_2O_5 . ونستخدم النسبة : مول C_6H_5OH إلى مول واحد من P_2O_5 ليبدأ أن ٠.٢٤٠ مول من الفينول

نحتاج إلى (٠,٢٥) / ٠,٥٥٠ = مول P_2O_5 لاستكمال التفاعل . وبما أن ٠,٠٤٥ مول من P_2O_5 هو الذي يتفاعل فقط فإن هذا يعني وجود زيادة من الفينول . وتبين الحسيلة النظرية على P_2O_5 الذي يسمى المادة المتفاعلة المحددة . وكيفية المتكورة من ٠,٠٤٥ مول P_2O_5 هي $٠,٤٥ \times ٠,٥٥ =$ مول = ٠,٢٤٥ مول ، أو ٢٤,٥ جم .

سؤال ٢٦-٢٩ في سلسلة التفاعلات المبينة فيما بعد ، كمسؤول ١٨٠ جم من الإيثان إلى ٢-برومو يوتان $(CH_3CHBrCH_2CH_3)$ ما هي كمية ٢-برومو يوتان الناتجة ؟



* كمية الإيثان المستخدمة هي

$$\frac{١٨٠ \text{ جم}}{٣٠ \text{ مول}} = ٦,٠ \text{ مول}$$

في تفاعل (١) يتكون ٣,٠ مول من C_2H_5Br بحسيلة قدرها ٥٠٪ . وفي تفاعل (٢) يتصلب ٢ مول C_2H_5Br مول واحد C_4H_{10} . وبما أن حسيلة تفاعل (٢) كانت الحسيلة ٢٢٪ ، وعلى ذلك فإن ٣,٠ مول من C_2H_5Br تتصلب نظرياً ١,٥ مول من C_4H_{10} . وبما أن حسيلة تفاعل (٣) هي ٢٢٪ فإن $١,٥ \times ٠,٢٢ = ٠,٣٣$ مول = ٠,٥٠ مول من C_4H_{10} هو الذي يتكون فقط . ومن تفاعل (٢) وهو تفاعل ١ : ١ مولار ، تكون حسيلة ٤٠٪ من ٠,٥٠ مول C_4H_{10} هي ٠,٢٠ مول $CH_3CHBrCH_2CH_3$ وهي تساوي (٠,٢٠ مول) (١٢٧ جم / مول) = ٢٧ جم

٢٦ - معادلة الأحماسي الكربوكسيفية بالمعادلة

سؤال ٢٦-٢٩ تمت معادلة ١٠ جم من حمض كبروكسيل ، $M = ١١٨$ ، بمليترته بواسطة ١٦٩,٦ مل (٠,١٦٩٦ L) من محلول KOH المائي تركيزه ١,٠ مول dm^3 (١,٠ مولار) وعند تسخين مول واحد من هذا الحمض فإنه ينفك مولاً واحداً من H_2O دون أن ينفك CO_2 ، فما هو هذا الحمض ؟

* تركيز المحلول c عبارة عن كمية KOH الموجودة في وحدة الحجم (في هذه الحالة اللتر أو dm^3) وعلى ذلك ، يحوي ١,٠ لتر من المحلول على ١,٠ مول من KOH . وبما أن $c = \frac{n}{V}$ ، فإن $n = Vc$. وكمية KOH المستخدمة لمعادلة ١٠ جم من الحمض هي $n = Vc = (١,٠ \text{ mol } L^{-1}) (٠,١٦٩٦ \text{ لتر}) = ٠,١٦٩٦$ مول .

وبما أن ٠,١٦٩٦ مول KOH تتفاعل مع ١٠ جم من الحمض فإن مول واحد من KOH يتفاعل مع

$$\frac{١٠}{٠,١٦٩٦} = ٥٨,٩٦ \text{ جم من الحمض .}$$

وبما أننا نعرف أن الكتلة المولارية النسبية هي ١١٨ جم مول^{-١} (أي أن اللول كتلة ١١٨ جم) فإن هذا يعني أن التفاعل بين KOH والحمض تكون نسبته المولارية هي ٢ : ١ ، أي أن ٢ مول KOH تتفاعل مع مول واحد من الحمض .

يجب أن يحوي الحمض على مجموعتي كربوكسيل .

كتلة ٢ مول $(COOH)$ هي ٩٠ جم ، وكتلة مول واحد من الحمض هي ١١٨ جم ، وقد يرجع الفرق (٢٨ جم) إلى وجود فرق كربون وأربع ذرات هيدروجين و(٢) (CH_2) . وبما أنه لا يتم فقد CO_2 بالتسخين ، فإن مجموعتي الكربوكسيل يجب أن تكونتا على فرق كربون متساويتين . والحمض هو حمض سكسينيك (حمض يوتان - ٤,١ - دايبريك) $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$

مسألة ٢٦-١٧ يشكك المحض الكاربوكسيل (A) بالتستين محلياً حسناً كاربوكسياً (B) ، و CO_2 . وفي سجليتين متضلعين ، يتفاعل مول واحد من KOH مع ٢٧ جم من (A) أو مع ٦٠ جم من (B) ، فما هو تركيب (A) ؟

* بما أن (A) ينتج CO_2 بالتستين ، فإنه قد يحترق على مجموعتي كاربوكسيل على الأقل ، ويتفاعل مع KOH بنسبة مولارية ٢ : ١ (على الأقل) ، وعلى هذا يجب أن تكون كتلة مول واحد من (A) مساوية $2 \times 56 = 112$ جم أو 104 جم على الأقل . وإذا فرضنا أن (B) هو حمض أحادي الكاربوكسيل ، فإن كتلة مول واحد من (COOH) تساوي ٤٥ جم وكتلة مول واحد من (B) تساوي ٦٠ جم ، ويجب أن يهزى الفرق إلى وجود مجموعة CH_2 (كتلتها المولارية ١٥ جم مول^{-١}) . وعلى ذلك يكون (B) هو $\text{CH}_2(\text{COOH})$ (A) هو $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (حمض مالونيك ، حمض بروبان-٣،١-دايوك) .

٢٦ - ٥ الاتزان الكيميائي

مسألة ٢٦-١٨ ثابت الاتزان للتفاعل



هو ٤.٠ عند درجة حرارة الغرفة . وعند خلط مول واحد من كل من CH_3COOH ، $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، فكم مول يتكون من أسيتات الأثيل عند حالة الاتزان ؟

* يعني ثابت الاتزان للتفاعل كما يلي

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

الكميات الأصلية من الكحول والمحمض هي مول واحد لكل منهما ، وإذا فرضنا وجود x مول من الأستر عند الاتزان فسوف يكون هناك كذلك x مول من الماء ، وبقي (١ - x) مول من كل من المحمض والكحول . وإذا كان حجم المحلول عند الاتزان V حرق فلان

$$\begin{aligned} \frac{(x/V)}{(1-x/V)} &= \frac{(x/V)}{(1-x/V)} = 4 \\ \frac{x}{1-x} &= \frac{x}{1-x} \\ \frac{x}{1-x} &= \frac{x}{1-x} \\ \frac{x}{1-x} &= \frac{x}{1-x} \\ \frac{x}{1-x} &= \frac{x}{1-x} \\ \frac{x}{1-x} &= \frac{x}{1-x} \end{aligned}$$

وبحل هذه المادة ينتج :

$$x = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4 \times 4}}{2} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 16}}{2} = \frac{1 \pm \sqrt{-15}}{2}$$

والحل $x = 0.76$ مول من أسيتات الأثيل عند الاتزان . وإذا لم نعلم قيمة x ، فلن نطرح حل المعادلة للحصول على قيمة عديدة لتركيز الأستر $(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)$. وفي الحقيقة إذا لم تتساو أعداد جزيئات المواد المتفاعلة مع أعداد جزيئات المواد الناتجة في المعادلة للثمة ، فلن يمكننا حتى أن نعين عدد جزيئات الأستر الموجودة ، لأن x لن يمكن إبطالها من الصيغ الخاصة بثابت الاتزان K_c .

مسألة ٢٦-١٩ ثابت الاتزان للتفاعل التالي



هو ١٠×٧٧١٠ . ما عدد مولات CH_2O التي توجد نظرياً مع الايثان في لتر واحد من محلول مائي لأذهب فيه ١٠٠ مول من الجلوكون ؟
 دعنا نكتب :

تركيز الايثان مول لتر ^{-١}	تركيز الأسلي مول لتر ^{-١}	
١ - س	١ صفر	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ CH_2O

وحدة ١ :

$$K_c = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6]}{[\text{CH}_2\text{O}]}$$

$$\frac{١ - س}{٧(س١)} = ٧٧١٠ \times ١$$

وبفرض أن س يمكن إهماله بالنسبة إلى ١ ، فإن ١ - س ≈ ١

$$٧(س١) = \frac{١}{٧٧١٠} \approx ١٠^{-٤}$$

وعلى ذلك س = $١٠^{-٤} \times ٧٧١٠ = ٧٧١٠^{-٤}$ (وهي حلاً أقل كثيراً من ١) ، وتركيز الايثان في المحلول هو $١٠^{-٤} \times ١٠ = ١٠^{-٥}$ مول لتر^{-١}

٢٦ - مسائل التطبيق

مسألة ٢٦ - ٢٠ تم مزج سائلين متطابقين ثنائي الأيزومر مع $K_c = ٢٩٨$. وعند هذه الدرجة كان الضغط البخاري لمادة النقية A (pA) هو $١٠ \times ١٣٣ \text{ Nm}^{-٢}$ و الضغط للمادة النقية B (pB) هو $١٠ \times ٣١٩ \text{ Nm}^{-٢}$. ما هو الكسر الجزئي للمادة A في البخار المتوازن مع محلول مثالي من ٣ مول A ، ٥ مول B ؟

° عدد جزئيات (B + A) في السائل يساوي x_A (الكسر الجزئي لمادة A) هو $٠٫٢٧٥$ ، x_B هو $٠٫٧٢٥$ ، p هو $٠٫١٦٥$ ، ويحدد تركيب البخار على الكسر الجزئي للمادتين وكذلك على الضغط البخاري لكل من A ، B في المحلول . ونحسب الضغط البخاري لكل

من A ، B وهما p_A ، p_B من قانون راؤولت $p = p_A x_A + p_B x_B$

$$\text{Nm}^{-٢} \quad ١٠ \times ٠٫٤٩٩ = (٠٫٢٧٥)(١٠ \times ١٣٣) + p_A$$

$$\text{Nm}^{-٢} \quad ١٠ \times ١٫٩٩٢ = (٠٫٧٢٥)(١٠ \times ٣١٩) + p_B$$

$$\text{Nm}^{-٢} \quad ١٠ \times ٢٫٤٩٢ = \text{الضغط البخاري لكل}$$

والكسر الجزئي لمادة A في البخار هو الكسر من الضغط البخاري الكلي الذي يسري إلى A :

$$٠٫٢٧٥ = \frac{١٠ \times ٠٫٤٩٩}{١٠ \times ٢٫٤٩٢} = x_A$$

ويكون الكسر الجزئي المركبة الأكثر غلبة ، وهي B ، في الخليط ، أكبر عادة في التطور الغازي مع في التطور السائل الذي

يتمسك به .

مسألة ٢٦-٢١ لا يتزج الماء ($M_F = 18$) ، الضغط البخارى منه $K \ ٢٥٢ = ٠,٤٧٢ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$ مع $٥ -$ أوكسان ($M_P = 108$) ، الضغط البخارى منه $K \ ٢٥٢ = ٠,٢٢٢ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$. ما هو الضغط البخارى عند ٢٥٢ خليط متساوى المولارية من السائلين ؟

* يسام كل من السائلين غير القابلين للاختزاج في الضغط البخارى الخليط وكان السائل الآخر غير موجود . والضغط البخارى الخليط ، بصرف النظر عن الكميات النسبية الموجودة من كل سائل ، يساوى حاصل جمع الضغوط البخارية المفردة .

$$\text{Nm}^{-2} ٠١٠ \times ٠,٧٠٥ = \text{Nm}^{-2} ٠١٠ (٠,٢٢٢ + ٠,٤٧٢)$$

مسألة ٢٦-٢٢ يختلط خليط غير قابل للاختزاج من كحل متساوية من سائل عضوى (X) ومن الماء ، عند ٩٨°م عندما يكون الضغط الجوى $٠,٩٧٦ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$. وعند هذه الدرجة يكون الضغط البخارى للماء مساوياً $٠,٩٤٩ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$. وإذا تبين أن التطير ، بعد بنسب مختلف ، يعطى على قدر من الماء يزيد خمس مرات بالوزن من السائل (X) ، فما هي الكتلة المولارية للسائل (X) ؟

* السائل (X) والماء لا يتزجان ، وفي هذه العملية المسماة بالتقطير البخارى ، يشترك كل منهما بنفسه البخارى في الضغط الكلى ، وليس لكمية كل مركبة في السائل أهمية تذكر . وعند درجة غليان الخليط ٩٨°م ، يكون حاصل جمع الضغوط البخارية للماء والسائل (X) مساوياً للضغط الخارجى $٠,٩٧٦ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$. وبما أن الضغط البخارى للماء $٠,٩٤٩ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$. عند ٩٨°م ، فإن الضغط البخارى للسائل (X) يكون $٠,٩٧٦ - ٠,٩٤٩ = ٠,٠٢٧ \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-2}$.

ويعتاسب عدد المولات التى تقطر من مركبة ما تناسباً طردياً مع ضغطها البخارى :

$$\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{X}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{X}}}$$

ويساوى عدد المولات (n) الكتلة (w) بالجرامات مقسومة على M ، وهكذا :

$$\frac{w_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{H}_2\text{O}}}{w_{\text{X}}/M_{\text{X}}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{X}}}$$

ولإيجاد قيمة M_{X}

$$M_{\text{X}} = \frac{(w_{\text{X}})(P_{\text{H}_2\text{O}})(M_{\text{H}_2\text{O}})}{(w_{\text{H}_2\text{O}})(P_{\text{X}})}$$

وبالتعويض من $w_{\text{X}}/w_{\text{H}_2\text{O}}$ بالنسبة $1/5$ نحصل على :

$$M_{\text{X}} = \frac{(1) (٠,٠٢٧) (18)}{(١) (٠,٩٤٩)} = ١٢٦,٥ \text{ جم مول}^{-1}$$

مسألة ٢٦-٢٣ يمثل الشكل ٢٦-١ منحنى درجة الغليان لخليط ثنائى مثالى من سائلين A ، B .

(أ) هل يمثل تركيب السائل بالمتنقى العلوى (المتقطع) أو بالمتنقى السفلى (المصل) ؟

(ب) ما هي درجة الحرارة التى يمثل عندها سائل كسر الجزيئى $٠,٦٢ \text{ B}$ ؟

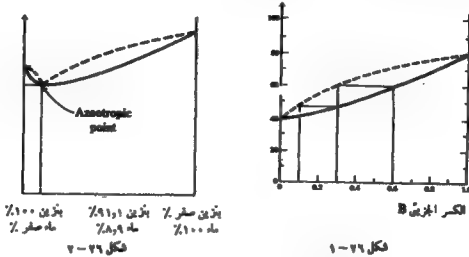
(ج) ما هو الكسر الجزيئى لكل من A ، B في البخار المتزن مع سائل يعطى على كسر جزيئى $٠,٦٢ \text{ B}$ ؟

(د) إذا كلف البخار من (ج) إلى سائل فلماذا يكون تركيبه ؟

(هـ) ما هو تركيب البخار المتزن مع السائل المتكثف في (د) ؟

* (أ) يمثل المنحى الأسفل (المصل) على تركيب السائل نظراً لأنه يساوى كسراً جزيئياً أعلى من المركبة B ذات درجة الغليان الأعلى ، عند كل درجة حرارة .

(ب) حوال ٦٠ م. (ج) ٠,٢٩ B ، ٠,٧١ A (حاصل المجمع يجب أن يكون ١) . (د) تفساً كافى (ج) نظراً لأن تشكيل البهار إلى سائل لا يغير التركيب . (٥) ٠,١٠ B ، ٠,٩٠ A .



مسألة ٢٦-٢٦ : على كل من البزتين والماء عند ٨٠,١ م ، ١٠٠ م على الترتيب ، ويظهر أيزوتروب تركيبة ٩١,١ % بزتين ، ٨,٩ % ماء عند ٩,٨ م . ارس منحنى درجة التليان ضد التركيب .
انظر شكل ٢٦-٢٦

مسألة ٢٦-٢٦ : لماذا تزداد كمية التغير البهارى للأنيلين ؟
لأن هذا يؤدي إلى الإفراط من الضغط البهارى الجزئى لمحول الملح ، وتكون درجة تليان محلول الملح المثل أقل من درجة تليان الماء .
وفى درجات الحرارة الأقل ، يكون الضغط البهارى للأنيلين أكبر ويظهر بكمية أكثر .

٢٦ - ٧ الاستخلاص بالتليان

مسألة ٢٦-٢٦ : يذيب مركب عضوى (X) فى كل من الماء والأثير . وعنه استخدام ١٠ مل من الأثير لاستخلاص (X) من ٢٠ مل من محلول مائى يحوى على ٦٠ جم (X) ، توب أن ٤٠ جم من (X) قد تم استخلاصها بالأثير . ما هو ثابت التوزيع K_D للمركب (X) بين كل من الأثير والماء ؟ K_D المذاب فى مائتين لا يمتزجان هو :

$$K_D = \frac{\text{عدد جرامات المذاب فى مليلتر المذيب A}}{\text{عدد جرامات المذاب فى مليلتر المذيب B}}$$

يرخذ الماء على أنه المذيب B .

$$K_D = \frac{٤٠ \text{ جم} / ١٠ \text{ مل أثير}}{٢٠ \text{ جم} / ٢٠ \text{ مل ماء}} = ٤٠$$

مسألة ٢٦-٢٦ : كم عدد جرامات المذاب (X) (مسألة ٢٦-٢٦) التي يمكن استخلاصها من ٢٠ مل ماء تحوى على ٦٠ جم من (X) بواسطة (أ) ٢٠ مل أثير ، (ب) استخلاص متتابعين بالأثير يتكون كل منهما من ١٠ مل ؟

* (أ) نفرض أن س هي عدد جزيئات اللاب في الأثير ، وعلى ذلك يلقى ($٦٠ - س$) جم من اللاب في الماء .

$$K_D = \frac{(س جم) / (٢٠ مل أثير)}{(س - ٦٠) جم / (٢٠ مل ماء)} = ٤,٥$$

س = ٤,٥ جم من اللاب في الأثير .

(ب) من صيغة ٢٦ - ٢٦ ، كل ١٠ مل أثير تستخلص ٤,٥ جم من (X) تاركة ٢,٥ جم (X) في ٢٠ مل من الماء . ونحسب الكمية س المستخلصة بالجزء الثاني من الأثير (١٠ مل) كما يلي :

$$K_D = \frac{(س جم) / (٢٠ مل أثير)}{(س - ٦٠) جم / (٢٠ مل ماء)} = ٤,٥$$

س = ١,٣ جم من اللاب في الأثير .

وبلغ استخلاص متتابعان بواسطة ١٠ مل أثير في كل مرة إلى استخلاص ٤,٥ + ١,٣ = ٥,٨ جم من اللاب . وفي جزء (أ) أي استخلاص واحد بواسطة ٢٠ مل أثير إلى استخلاص ٤,٥ جم فقط .

صيغة ٢٦ - ٢٨ تمت سدادة ٥٠ مل من محلول مائي لحمض $RCOOH$ بواسطة ٥٠ مل $NaOH$. وحده استخلاص ٣٠ مل من هذا المحلول بواسطة ٢٥ مل من الأثير ، تبق محلول مائي تمت سدادته بواسطة ٢٠ مل $NaOH$ فقط . أوجد معامل التوزيع K_D لحمض بين الماء والأثير .

* بما أن $RCOOH$ في ٥٠ مل من المحلول تكافئ ٥٠ مل $NaOH$ ، فإن كميات الحمض في ٣٠ مل من المحلول الباقى وفي الأثير يجب أن تكافئ على الترتيب ٢٠ مل ، ١٠ مل $NaOH$. ويترتب على ذلك أنه نظراً لأننا نصل مع تركيز ثابت من $RCOOH$ فإن كل $RCOOH$ في ٣٠ مل من المحلول المائي وفي الأثير تكون بنفسه ٢٠ : ١٠ ، ويكون لدينا :

$$K_D = \frac{(٢٥ مل أثير) / ١٠}{(٣٠ مل ماء) / ٢٠} = ٠,٩٠$$

(إلا أردنا الماء ، فإن ٣٠ مل من حجم المحلول المائي وليست حجم المذيب ، ولكن يمكن إهمال الفرق) .

مسائل إضافية

مسألة ٢٦-٢٧ (أ) لوجد النسبة الأولية للهيدرو كربون التي تكون نسبة الكتلة تركبها هي $C = ٨٥,٦٢\%$ ، $H = ١٤,٣٧\%$ (ب) إلى أي صف ينتمي هذا الهيدرو كربون ؟

$$CH_2 = C_2H \frac{١٤,٣٧}{٧,١٧٠} = ١٤,٣٦ H \quad ٧,١٣٠ C = \frac{١٤,٣٧}{١} H \frac{٨٥,٦٢}{١٢,٠١} C (أ)$$

(ب) الأوكينات . CH_2 تنسجح النسبة الملة C_2H_2 .

مسألة ٢٦-٢٧ ٤٠- اثنى النسبة الأولية لركب يحوى عل ٦٢,١٪ كربون ، ١١,٩٢٪ هيدروجين ، ٢٤,٩٧٪ فلور .

$$\frac{٥,٢٥}{١,٣١٥} C = ١,٣١٥ F \quad ١١,٩٢ H \quad ٥,٢٥ C = \frac{٢٤,٩٧}{١٨,٩٩} F \frac{١١,٩٢}{١} H \frac{٦٢,١}{١٢,٠١} C$$

$$C_4H_6F = \frac{١,٣١٥}{١,٣١٥} F \frac{١١,٩٢}{١,٣١٥} H$$

مسألة ٢٦-٢٧ ٤١- إذا تأكد ١,٥٠٠ جم من حفن كربوكسيل أحاسى الهيدرو كسيل ، أكسدة تامة ليطى ١,٧٢٨ جم CO_2 ، ٠,٧١١ جم H_2O ، اذكر صيغته الجزيئية واقترح له صيغة تركبته .
* يتكون ١,٥٠٠ جم من الحفنى ما لى :

$$\frac{١٢,٠١}{٤٤,٠١} (١,٧٢٨ \text{ جم}) = ٠,٤٧٤٣ \text{ جم كربون}$$

$$\frac{٢,٠١٦}{١٨,٠١٦} (٠,٧١١ \text{ جم}) = ٠,٠٧٩٦ \text{ جم هيدروجين}$$

$$\frac{١,٥٠٠}{١٠٠} - (٠,٠٧٩٦ + ٠,٤٧٤٣) = ٠,٩٤٦١ \text{ جم أكسجين}$$

والصيغة هي :

$$C_2H_6O_3 = ٠,٠٦ O \quad ٠,٠٨ H \quad ٠,٠٤ C = \frac{٠,٩٤٦١}{١٦,٠٠} O \frac{٠,٠٧٩٦}{١,٠٠٨} H \frac{٠,٤٧٤٣}{١٢,٠١} C$$

أو $HOCH_2COOH$.

مسألة ٢٦-٢٧ ٤٢- نحوى حبة من نشا البطاطس (A) عل ٠,٠٨٦٪ فوسفور . لوجد متوسط الكتلة المولارية M المادة إذا احوى كل جزيء عل ذرة واحدة من الفوسفور P .

$$M_A = \frac{A_{جزى}/P_{جزى} \quad ٣١,٠}{A_{جزى}/P_{جزى} \quad ٠,٠٠٠٨٦} = ٣٦٠٠٠ \text{ جم مول}^{-١}$$

مسألة ٢٩-٣٣ نقطة التجمد لخلول عنصر بإضافة ٠.٥١٢ جم ($10^{-3} \times 0.512$ كجم) من مادة (A) في ٨٠.٣ جم ($10^{-3} \times 80.3$ كجم) من ثنائي كلور (79.0 م (348.2 K)). التقليل التي درجة انصهاره 23.6 ك، $8 = k_f$ ، 11.3 kg mol $^{-1}$ أوجد الكتلة المولارية M لمادة (A).

$$M = \frac{k_f w}{WT} = \frac{(10^{-3} \times 0.512) (8)}{(0.4) (10^{-3} \times 80.3)} = 11.3 \text{ كجم مول}^{-1}$$

مسألة ٢٦-٣٤ الضغط الأسموزي لخلول مائي يجرى حل ٤٦.٠ جم من مادة (B) لكل dm^3 من الخلول هو ١١.٣ سم (11.3×10^{-3} م) عند درجة الصفر المئوي. أوجد الكتلة المولارية M لمادة (B).

$$M = \frac{wRT}{pV} = \frac{(46.0) (8314) (273)}{(11.3 \times 10^{-3}) (10^{-3} \times 11.3)} = 92.4 \text{ جم مول}^{-1}$$

مسألة ٢٦-٣٥ ما عدد جزيئات الفينول (P) التي يمكن الحصول عليها بالتصلب المائي لمح الهيدرونيوم المتكون من ١.٠٦ جم أنيلين (A) إذا كانت المحصلة الكلية هي ٤٢٪ ؟



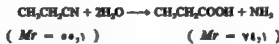
$$P \text{ جم } 1.06 = \frac{(A \text{ مول} / P \text{ مول} / 0.42) (P \text{ مول} / 92)}{A \text{ مول} / A \text{ مول} / 92}$$

مسألة ٢٦-٣٦ ما هي الكتلة القصوى من CH_2Cl التي يمكن تحضيرها من ٢.٠٠ جم CH_4 ، ١.٠٠ جم Cl_2 بواسطة التفاعل $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ ؟

٢.٠٠ جم CH_4 عبارة عن ١.٢٥ مول ، ١.٠٠ جم Cl_2 عبارة عن ٠.١٤١ مول ، وكل ذلك يكون الكلور هو المادة المتفاعلة المحددة . وتتمثل معادلة التفاعل النسبية المولارية بين CH_4 و Cl_2 وهي ١ : ١ ، وكل هذا لأن المحصلة النظرية (القصوى) تكون ٠.١٤١ مول من CH_3Cl أو

$$0.141 \text{ مول} \times 50.48 = 7.12 \text{ جم}$$

مسألة ٢٦-٣٧ ما هي النسبة المئوية المحصلة ، إذا تكون ١.٤٨ جم من حمض البروبانويك بحل ١.٢٥ جم من البروبونتريل ؟
توضح المعادلة



نسبة مولارية ١ : ١ . وكل هذا تكون المحصلة النظرية لحمض CH_3CH_2COOH هي

$$1.25 \text{ جم ترييل} \times \frac{1 \text{ مول حمض}}{74.1} \times \frac{1 \text{ مول حمض}}{1 \text{ مول ترييل}} = 16.8 \text{ جم حمض}$$

$$\text{المحصلة} \% = \frac{1.48 \text{ جم}}{16.8 \text{ جم}} \times 100 \% = 88.1 \%$$

مسألة ٢٦-٢٨: ٢٨: ٢٥٠ جم من سبب صغرى تحت سادتها بواسطة ٥٠٠ مل (٠,٥٥٠ لتر) من KOH المائي تركيزه ٠,٥٥٠ مول لتر^{-١} (٥.٥ ر. م. لار). احسب القيم الممكنة للكتلة المولارية M للسبب.

* كمية KOH الموجودة في ٠,٥٥٠ لتر من المحلول هي (٠,٥٥٠ لتر) (٠,٥٥٠ مول لتر^{-١}) = ٠,٥٥٠ مول. وبما أن هذه الكمية تتفاعل مع ٠,٢٥٥ جم من السبب، فإن أدنى حد للكتلة المولارية M للسبب هو

$$M = \frac{٠,٢٢٥ \text{ جم}}{٠,٥٥٠ \text{ مول}} = ٠,٤٠٩ \text{ جم مول}^{-١}$$

(الكتلة المولارية القليلة للسبب ستكون عدداً صحيحاً من مضاعفات ٩٠ جم مول^{-١}. ويبدو هذا على كون السبب ثنائي التكافؤ أو ثلاث التكافؤ... الخ).

مسألة ٢٩-٣٩: ٣٩: ٢٨ جم من سبب كربوكسيل صيغته الأولية $C_6H_5O_2$ ، إلى ٢٠ مل (٠,٠٢٠ لتر) من KOH المائي تركيزه ٠,١ مول لتر^{-١} KOH (٠,١ مولار). احسب M الممكنة للسبب.

$$M = \frac{٠,٢٨ \text{ جم}}{(٠,١ \text{ مول لتر}^{-١}) (٠,٠٢ \text{ لتر})} = ١٤٠ \text{ جم مول}^{-١} \therefore M = ١٤٠$$

مسألة ٤٠-٤٩: ٤٠: ٢٨ جم من السبب تحت الحمره لأمين لثبط غروباً ($M = ٧٥$) تظهر به لة نوامية عند حوالى ٤٤٠٠ سم^٣. ويكون هذا الأمين مع CH_3COCl مركباً متعادلاً $C_6H_5O_2N$. اكتب صيغة تركيبية ممكنة لهذا الأمين.

* $CH_3OCH(NH_2)CH_3$. تلك القصة التوافقية على وجود أمين.

مسألة ٥٠-٥٩: ٥٠: ٢٨ يكون البنات ($M = ٧٧$)، ضغط البخارى عند ٢٠ م هو $١٠ \times ٥,٦$ (Nm^{-2}) والبنات ($M = ١٠٠$)، ضغط البخارى عند ٢٠ م هو $١٠ \times ٤,٨$ (Nm^{-2}) علولاً مثالياً، إذا مزج ١٤٤ جم من البنات، ٤٠٠ جم من البنات عند ٢٠ م (أ) ما هو الضغط البخارى المتولد؟ (ب) ما هو الكسر الجزيئى للبنات في السائل وفي البخار؟

طبعياً:

$$p = \frac{(١٤٤) \frac{٤٠٠}{١٠٠} + (٤١٠ \times ٥,٦) \frac{٤٠٠}{١٠٠}}{\frac{٤٠٠}{١٠٠} + \frac{١٤٤}{٧٧}} = ١٠ \times ٥,٧$$

$$\begin{aligned} \text{في البخار} &= \frac{(٤١٠ \times ٥,٦) \frac{١٤٤}{٧٧}}{\frac{٤٠٠}{١٠٠} + \frac{١٤٤}{٧٧}} = ٠,٣٦ \\ \text{(ب) في السائل} &= \frac{(٤١٠ \times ٥,٦) \frac{١٤٤}{٧٧}}{\frac{٤٠٠}{١٠٠} + \frac{١٤٤}{٧٧}} = ٠,٣٣ \end{aligned}$$

مسألة ٢٦-٤٧ يتأكسد حمض عضوي أرومات (A) بواسطة KMnO_4 إلى حمض أرومات (B) ويحتاج الأمر إلى ١٣٦ جم من (A) أو ٨٣ جم من (B) لحداثة مول واحد من KOH. اذكر الصيغ التركيبية لهذه الأجناس.

* الحمض (A) قد يكون فئيل أسيتيك أو حمض طولويك (مثل بنزويك). وتسمى أكسدة PhCH_2COOH حمض بنزويك PhCOOH ($M_r = 122$). (A) هو حمض طولويك لأنه يتأكسد إلى حمض بنزويك فنال كبروكسيليك ($M_r = 166$) وهو الحمض (B). والحمض (A) قد يكون أوفو أو ميتا أو بارا - إيسومر.

مسألة ٢٦-٤٧ يمل محلول مثالي من ٥٨٪ مول بنزين، ٤٢٪ مول طولوين عند ٩٠°م وضغط ١ جو ($10^5 \times 101 \text{ Nm}^{-2}$). وعند درجة الحرارة والتركيب المذكورين يعبر البستل على ٧٧٪ مول بنزين في حالة اتزان مع المحلول. احسب الضغوط البخارية للبنزين النقي والطولوين النقي عند ٩٠°م.

* أوجد أولاً ضغوط البنزين والطولوين في الطور البخاري بقسمة النسبة المئوية لكل منهما في الضغط الكلي :

$$P_B = (0.77) (10^5 \times 101 \text{ Nm}^{-2}) = 7.77 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

$$P_T = (0.23) (10^5 \times 101 \text{ Nm}^{-2}) = 2.32 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

ثم نعين ضغط كل من المركبات النقية باستخدام قانون دالون .

$$P_B^0 = \frac{P_B}{x_B} = \frac{7.77 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}}{0.58} = 1.34 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

$$P_T^0 = \frac{P_T}{x_T} = \frac{2.32 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}}{0.42} = 0.55 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2}$$

مسألة ٢٦-٤٤ احسب الكسور المولية في الطور البخاري خليط مثالي من ٣ مول من مركب (A) ، ٧ مول من مركب (B) إذا كان الضغط البخاري للمواد النقية (A) ، (B) هو $10^5 \times 0.40 \text{ Nm}^{-2}$ ، $10^5 \times 0.48 \text{ Nm}^{-2}$ ، على الترتيب عند هذه الدرجة .

$$x_A = \frac{0.40 \times (0.48)}{0.40 \times (0.48) + 0.40 \times (0.40)} = 0.50$$

مسألة ٢٦-٤٥ يحضر الخليط غير المتجانس من ١ - بروموبيوتان والماء عند ٩٠°م تحت ضغط (١ جو) $10^5 \times 101 \text{ Nm}^{-2}$ ما هي كتلة ١ - بروموبيوتان لكل جرام من الماء التي تتبخر ، إذا كان الضغط البخاري لكل من ١ - برومو بيوتان والماء عند ٩٠°م هو $10^5 \times 1.7 \text{ Nm}^{-2}$ ، $10^5 \times 8.4 \text{ Nm}^{-2}$ على الترتيب ؟

$$M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18 \quad M_r(\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) = 137$$

$$y_B = \frac{\text{كتلة } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}}{(\text{كتلة } \text{C}_4\text{H}_9\text{Br}) + (\text{كتلة } \text{H}_2\text{O})} = \frac{137}{137 + 18}$$

مسألة ٢٦-٤٦ ثابت الاتزان لدرجة حمض الثيودايك ($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$) إلى حمض ماليك ($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) هو ٣.٥ . ف. مول من حمض الثيودايك يجب إنقائها في الماء ليصل تركيزه من المحلول يعبر على ٧٠.٠ مول من حمض الماليك في حالة الاتزان ؟

* إذا فرضنا صي هي التركيز المبدئي اللازم من $H_2C_6H_4O_4$ ، فتد الاتزان

$$(H_2C_6H_4O_4) = 0.70 - x \quad (H_2C_6H_4O_4) = 0.70 - x$$

وحل ذلك

$$0.70 = \frac{0.70}{0.70 - x} \quad 0.70 = 0.70 - x \quad \text{مول } dm^{-3}$$

مسألة ٢٦-٢٧ احسب ثابت الاتزان للوردان المتبادل لسكر الفا - D - جلوكوز إلى بيتا - D - جلوكوز إذا تم الاتزان بعد أن يحصل ٦٤ ٪ من الشكل الفا إلى الشكل بيتا .

$$0.64 = \frac{0.64}{0.36} \quad *$$

مسألة ٢٦-٢٨ تمت معادلة ٢٠ مول من محلول مائي لأحد الأمينات بواسطة ٢٠ مل من حمض HCl قياسي . وعند استخلاص ٢٠ مل بجلدة من محلول الأمين بواسطة ٤٠ مل أثير تبين أن ثابت التوزيع لهذا الأمين بين الأثير والماء هو ٤ . ما هو عدد الملياترات من حمض HCl القياسي اللازمة لمحايرة القاعدة المتبقية في المحلول المائي بعد الاستخلاص ؟

* إذا كانت

س = كتلة الأمين في الأثير ، ص = كتلة الأمين في الماء

$$K_D = \frac{S}{V} = \frac{40}{20} = 2 \quad \text{أو} \quad A = \frac{S}{V}$$

حيث اعتبر حجم الماء مساوياً لحجم المحلول المائي (انظر مسألة ٢٦-٢٨) . وهكذا نجد أن ٩/١ الأمين فقط يوجد في ٢٠ مل من المحلول . ويؤدى ذلك إلى النتائج .

$$20 \text{ مل من محلول الأمين} = \frac{(9/1) (20 \text{ مل من محلول الأمين})}{2} \quad \text{أو } 3.3 \text{ مل HCl قياسي}.$$

قائمة المصطلحات الطبية (انجليزي - عربي)

Glossary

(A)

Absolute temperature	درجة الحرارة المطلقة
Absorbance	امتصاصية
Acetal	أسيتال
Acetylides	أسيتيليدات
Achiral	لا كيرال
Acidity	حمضية
Acid-catalyzed reaction	تفاعل محفز بالحمض
Activating group	مجموعة منشقة
Activation energy	طاقة التنشيط
Acylic	لا حلقى - غير حلقى
Acylation	إسيلة
Acyl chloride	كلوريد أسيل
Acyloin	أسيلوين
Addition	إضافة
Addition reaction	تفاعل إضافة
Aglycone	أجليكون
Alanine	الالانين
Alcoholic fermentation	تخمير كحول
Aldohexose	الدوهكسوز
Aldol condensation	تكاثف الألدول
Aldose	الدوز
Alicyclic	حلقى أليدالى
Alkadiene	لكادايين
Alkane	لكان
Alkene	لكين
Alkoxide	الكوكسيد
Alkoxymercuration	زينة الكوكسيد
Alkylation	لكلة
Alkyl halide	هاليد الكيل
Alkyne	لكاين
Allyl alcohol	كحول الأليل

Allylic ion	أيون أليل
Allyl radical	شق الأليل
Ambident ion	أيون مزدوج الاتصال
Amide	أميد
Amine	أمين
Amino acid	حمض أميني
Amphoteric	متعدد
Anhydride	انتهريد
Annulation reaction	تفاعل تحلق
Anomer	أنومر
Anthracene	أنثراسين
Anthrone	أنثرون
Anti	أنتي
Antiaromaticity	مضاد الأروماتية
Antibodies	أجسام مضادة
Antibonding orbital	أوربيتال مضاد للارتباط
Antisymmetrical stretch	امتداد غير متناظر
Aprotic solvent	مذيب لا بروتوني - مذيب لا بروتود
Arenes	أرينات
Aromaticity	أروماتية
Aryl halide	هاليد أريل
Atomic number	عدد ذري
Atomic orbital	أوربيتال ذري
Attraction	تجاذب
Axial bond	رابطة رأسية
Azeotrope	أزوتروپ
Azo compound	مركب أزو
Azulene	أزولين

(B)

Backside attack	هجوم خلفي
Base	قاعدة
Basicity	قاعدية
Bending modes	طرق الانحناء
Bent bond	رابطة منحنية
Benzenanion	أنيون البنزين
Benzene	بنزين
Benzenonium ion	أيون بنزينونيوم

Benzidine rearrangement	تبادل البنزيدين
Benzynes	بنزاين
Bicyclic	ثنائي الحلقة
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائي الجزيء
Biphenyl	بيلي فنيل
Boat	زورق
Boiling point	درجة الغليان
Bond angle	زاوية الرابطة
Bond axis	محور الرابطة
Bond dissociation energy	طاقة تفكك الرابطة
Bonding	ارتباط
Bonding molecular orbital	أوربيتال جزيئي ارتباطي
Bond length	طول الرابطة
Bond order	رتبة الرابطة
Bond stretching	امتداد الرابطة
Boron hydride	هيدريد البورون
Bredt's rule	قاعدة بريدت
Bridge	جسر
Bromination	برومة
Bromine	بروم
Bromonium ion	أيون برومونيوم
Bronsted base	قاعدة برونستد
Building up principle	مبدأ البناء التصاعدي
Bulky group	مجموعة ضخمة
Butter	زبد

(C)

Carbanion	كربانيون
Carbene	كربين
Carbene insertion	إدخال الكربين
Carbinol	كربينول
Carbocation	كربوكاتيون
Carbohydrate	كربوهيدرات
Carbonium ion	أيون كربونيوم
Carbon skeleton	هيكل كربوني
Carbonyl chloride	كلوريد كربونيل
Carbonyl compound	مركب كربونيل
Carbonyl group	مجموعة كربونيل

Carcinogen	سبب السرطان
Catalyst	حافز
Center of symmetry	مرکز تناظر
Chain	سلسلة
Chain lengthening	إطالة السلسلة
Chair	مقعد
Chemical equilibrium	اتزان كيميائي
Chemical properties	خواص كيميائية
Chemical reactivity	فاعلية كيميائية - نشاط كيميائي
Chiral	كيرال
Chiral atom	ذرة كيرالية
Chiral center	مرکز كيرال
Chirality	كيرالية
Chloral hydrate	هيدرات الكلورال
Chlorination	كلورة
Chromoproteins	كروموبروتينات (بروتينات ملونة)
Claissen condensation	تكاثف كلايزن
Classification	تصنيف
Cleavage	كسر
Clockwise	في اتجاه عقارب الساعة
Coenzyme A	مساعد الأنزيم A
Colligative properties	خواص ارتباطية
Collision	اصطدام
Combustion	اشتعال
Competition reaction	تفاعل تنافسي
Compound	مركب
Concentration	تركيز
Concept	مفهوم
Condensed	مكثف
Condensed formula	صيغة مكثفة
Condensed ring system	نظام حلقي مكثف
Configuration	هيئة فراغية
Conformation	شكل فراغي
Conformational analysis	تحليل الأشكال الفراغية
Conformational isomers	أشكال فراغية أانتليوميرية
Conformational stereoisomers	أشكال فراغية أيسوميرية
Conjugate acid	حمض مترافق
Conjugate base	قاعدة مترافقة

Conjugated diene	دايين مزدوج
Conjugated proteins	بروتينات مزدوجة
Conrotatory motion	دوران معط الاتجاه
Contributing structure	أشكال مساهمة
Cope elimination	إزالة كوب
Coplanar	معط المستوى
Covalency	تكافؤ
Covalent bond	رابطة تساهمية
Cumene	كوميين
Cumulated dienes	دايينات متراكمة
Cyanoethylation	سيانو أليلة
Cyanohydrin	سيانو هيدرين
Cyclic compound	مركب حلقي
Cyclisation	تخليق
Cycloaddition	إضافة حلقاتية
Cycloalkanes	سيكلو الكانينات
Cycloalkynes	سيكلو الكانينات
Cyclohexane	سيكلو هكسان
Cyclopropane	سيكلو بروبان

(19)

Deactivating group	مجموعة مثبطة للنشاط
Decalin	ديكالين
Decolorize	يزيل اللون
Degenerate	متطاعى
Dehalogenation	إزالة الهالوجين
Dehydration	إزالة للماء - نزع للماء
Dehydrochlorination	إزالة كلوريد الهيدروجين
Dehydrohalogenation	إزالة هاليد الهيدروجين
Deliquescent	متميع
Delocalisation of electrons	لامركزية الإلكترونات
Denaturation of proteins	تغير طبيعة البروتينات
Desthielding	عدم التستر
Dextrorotatory	يمس الدوران
Dialdehyde	ثنائي الألدهيد
Diastereoisomers	دياستيريومرات
1,3-Diazal interaction	تأثير ١-٣ - الراسي المتبادل
Diazonium salts	أملاح الديازونيوم
Dielectric constant	ثابت العزل

Diels-Alder reaction	تفاعل ديلز ألد
Diene	داين
Dienophile	داينوفيل
Dimeric	ديمرى
Dimerisation	ديمرية
Diol	دايول
Dipole	ثنائى القطب
Dipole-dipole attraction	تجاذب القطب - قطب
Dipole moment	حزم الازدواج
Disrotatory	دوران معاكس
Dissociation	تفكك
Displacement	إسلاط
Disubstituted	ثنائى الاستبدال
Duble bond	رابطة ثنائية
Downfield	مجال منخفض

[١٤]

Eclipsed	مضروب
Electrocyclic reaction	تفاعل كهربي حلقي
Electron acceptor	مستقبل للإلكترونات
Electron attracting group	مجموعة جاذبة للإلكترونات
Electron deficient atom	ذرة بها نقص في الإلكترونات
Electron density	كثافة إلكترونية
Electron donating group	مجموعة مانحة للإلكترونات
Electron donor	مانح للإلكترونات
Electronegativity	سالبية كهربية
Electron withdrawing group	مجموعة سالبة للإلكترونات
Electrophile	إلكتروفيل
Electrophilic	إلكتروفيل
Electrophoresis	إلكتروفورية
Electropositive	موجب كهربية
Elimination	إزالة
Enantiomer	إنانتيومر
Energy	طاقة
Energy level	مستوى الطاقة
Endothermic	ماص للحرارة
Enolate	أينولات
Enthalpy	إنثالبي

Entropy	أنتروبي
Enzyme	أنزيم
Epimer	أبيمر
Epoxide (oxirane)	إبيوكسيد (أوكسيران)
Equatorial bond	رابطة استوائية
Equilateral triangle	مثلث متساوي الأضلاع
Equilibrium	إتزان
Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Equilibrium controlled product	ناجى محكوم بالاتزان
Equimolar	متساو جزيئياً
Erythro	أريثرو
Ester	استر
Ethylene	إثيلين
Excited	مستثار
Excited state	حالة مستثارة
Exothermic	طارد للحرارة
Extended π bonding	ارتباط π الممتد
Extraction	استخلاص
Exhaustive methylation	مethylene استنفافية

(٣٢)

Fat	دهن
Fibrous protein	بروتين ليفي
Fingerprint region	منطقة بصمة الأصبع
First order reaction	تفاعل من الرتبة الأولى
Fischer projection	إسقاط فيشر
Flagpole	ساري العلم
Formal charge	شحنة رسمية
Formaldehyde	فورمالدهيد
Formyl group	مجموعة فورميل
Formula	صيغة
Fragmentation	تفتت
Free energy	طاقة حرة
Free radical	شق حر
Free rotation	دوران حر
Freezing point	نقطة التجميد
Frequency	تردد
Freund reaction	تفاعل فروند

Fries rearrangement	تبدل فريز
Frontside attack	هجوم أمامي
Front strain (F-strain)	توتر الجبهة
Functional group	مجموعة وظيفية
Furan	فيوران
Furanose	فيورانوز
Fused rings	حلقات متحدة

(G)

Gabriel synthesis	تخليق جابريل
Gattermann reaction	تفاعل جاترمان
Gauche	جوش
Gem-dihalides	ثنائي هاليدات تولمية
Geometric isomers	أيسومرات هندسية
Globular proteins	بروتينات كروية
Glucoiside	جلوكوزيد
Glycaric acid	حمض جلاريك
Glyceride	جليسرید
Glycoside	جلايكوزيد
Glykitol	جليكيتول
Gomberg reaction	تفاعل جومبرج
Ground state	حالة أساسية
Gunwale hydrogen atoms	ذرات هيدروجين جالية

(H)

Haloform test	اختبار الهالو فورم
Halogen	هالوجين
Halogenation	طبخة
Halogen exchange	تبادل الهالوجين
Halohydrin	هالوهيدرين
Hammond principle	مبدأ هاموند
Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Helix	حلزون
Hemiacetal	هيميسيتال
Homoglobin	هيموجلوبين
Hertz	هرتز
Heteroatom	ذرة غشائية
Heterocyclic	حلقي غير عطائي
Heterogeneous	غير متجانس

Heterolytic reaction	تفاعل انقسام غير متجانس
Hinberg reaction	تفاعل هينبرج
Hofmann degradation	تدهور هوفمان
Homogeneous	متجانس
Homologous series	سلسلة متطابقة
Hormone	هورمون
Howarth synthesis	تخليق هاوارث
Hybrid	هجين
Hybridization	تهجين
Hydration	هيدرة
Hydrazine	هيدرازين
Hydrazoic acid	حمض هيدرازويك
Hydride shift	انتقال الهيدريد
Hydroboration-oxidation	أكسدة بوردولية
Hydrocarbon	هيدروكربون
Hydrogenation	هدرجة
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Hydrogenolysis	تحلل هيدروجيني - تحلل بالهيدروجين
Hydrolysis	تحلل مائي
Hyperconjugation	فوق الاثر حجاج
Huckel's rule	قاعدة هوكل
Hunsd's rule	قاعدة هوند

(I)

Ideal solution	محلول مثالي
Inside	أسيدي
Incipient	مبدئي
Inductive effect	تأثير إندوحي
Infrared	تحت الحمراء
Inhibitor	مثبط
Initiation step	خطوة الابتداء
Inorganic	غير عضوي
Insoluble	غير ذائب
Intensity	شدة
Intermediate	وسيط
Intermolecular	بين جزيئي
Intramolecular	داخل جزيئي
Inversion of configuration	إنقلاب الهيئة
Invert sugar	سكر معول

Ionic bond	رابطة أيونية
Ion-dipole attraction	تجاذب الأيون - ثقب
Irradiation	تشعيع
Isoelectric point	نقطة التعادل الكهربائي
Isolated rings	حلقات منعزلة
Isomer	أيسومر
Isomerization	إيسمرة
Isoprene	لأيسوبرين
Isotope effect	تأثير النظير
I.U.P.A.C	الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية

(J)

Joule	جول
-------	-----

(K)

Kekulé structure	تركيب كيكولا
Kinetic-controlled product	ناتج محكوم بالكيناتيكية
Kinetics	كيناتيكية
Knoevenagel reaction	تفاعل نويفينايل

(L)

Labeled atom	ذرة مرققة
Lactam	لاكتام
Lactone	لاكتون
Leaving group	مجموعة تاركة
Leuco base	قاعدة بيضاء
Levorotatory	يساري الدوران
Lewis acid	حمض لويس
Lewis base	قاعدة لويس
Light-catalyzed reaction	تفاعل محفز بالضوء
Linear	خطي
Lobe	فص
Localization	مركزة
London forces	قوى لندن
Low-polarity solvent	مذيب منخفض القطبية

(M)

Macromolecules	جزيئات كبيرة
Magnetic field	مجال مغناطيسي
Markovnikov's rule	قاعدة مركز ماركوف
Mass spectrum	طيف الكتلة
Mechanism	ميكانيكية
Melting point	درجة الانصهار
Mercaptan	مركبتان
Meso-	ميزو
Meta-	ميتا
Methane	ميثان
Methyl shift	إزاحة الميثيل
Michael addition	إضافة مايكل
Micron	ميكرون
Migrating group	مجموعة مهاجرة
Mirror images	صور مرآتية
Miscible liquids	سوائل قابلة للامتزاج
Mixed anhydride	إنهيدريد مختلط
Mixed ether	أثير مختلط
Molality	مولالية
Molar	مولار
Molar absorptivity	امتصاصية مولارية
Molar mass	كتلة مولارية
Molecularity	الجزيئية
Molecular orbital	أوربيتال جزيئي
Molecular weight	وزن جزيئي
Mole fraction	كسر جزيئي
Monocarboxylic acid	حمض أحادي الكربوكسيل
Monochlorination	كلورة أحادية
Monomer	مونومر
Monosaccharide	سكر أحادي
Multistep reaction	تفاعل متعدد الخطوات
Mutarotation	دوران متبادل

(N)

Nanometer	نانومتر
Naphthol	نافثول
Naphthylamine	نافثالامين

Neutral	متبادل
Newman projection	إسقاط نيومان
Nitration	نيترة
Nitroation	إدخال مجموعة نيتروزو
Nitronium ion	أيون نيترونيم
Nitrosonium ion	أيون نيتروزونيم
Nombonding orbital	أوربيتال لا ارتباطي
Nonsuperimposable	غير متطابق
Nonpolar solvent	مذيب غير قطبي
Normal (n-)	عادي (n-)
Nuclear magnetic resonance	رنين نووي مغناطيسي
Nuclear spin	حركة مغزلية للنواة
Nucleophile	نيوكلوفيل
Nucleophilic	نيوكلوفيلي
Nucleus	نواة

(O)

Octet role	قاعدة الثمانيات
Oil	زيت
Olefins	أوليفينات
Open-chain	سلسلة مفتوحة
Optical isomer	إسومر ضوئي
Optical isomerism	إسومرية ضوئية
Optically active	نشط ضوئياً
Optically inactive	عديم النشاط الضوئي
Optical purity	نقاة ضوئي
Orbital	أوربيتال
Organic	عضوي
Orientation	تسبيق
Ortho-	أورثو
Oaszone	أوزونون
Oasone	أوسون
Out-of-plane bending	إحناء خارج المستوى
Overall reaction	تفاعل كل
Overlap of orbitals	تداخل الأوربيتالات
Oxidation	أكسدة
Oxime	أوكسيم
Oxymercuration-demercuration	أكسدة زئبقية - إزالة الزئبق
Ozonolysis	تحلل أوزوني

(F)

Pairing of electrons	ازدواج الإلكترونات
Para-	بارا
Paramagnetic	بارا مغناطيسي
Pararosaniline	بارا روزانيلين
Pauli exclusion principle	مبدأ باولي للاستبعاد
Peak	قمة
Peak splitting	التقسام القمم
Peptide	ببتيد
Periodic table	جدول دوري
Perkin condensation	تكاثف بيركن
Phenanthrene	فينانثرين
Phenol	فينول
Phenol sulphon phthalein	فينول سلفون فثالين
Phenoxide	فينوكسيد
Phenylhydrazine	فيل هيدرازين
Photon	فوتون
Physical properties	خواص فيزيكية
Pi bond	رابطة باي
Picoline	بيكولين
Pinacol	بيناكول
Pinacolone	بيناكولون
Planar molecule	جزيء مسطوي
Plane polarized light	ضوء مستقطب
Plate	سفرة
Polar	قطبي
Polar bond	رابطة قطبية
Polarity	القطبية
Polar solvent	مذيب قطبي
Polymes	بوليمرات
Polymerization	بلمرة
Polypeptide	بولي ببتيد
Polysaccharides	معدنة السكريات
Polysubstituted	معدنة الاستبدال
Potential energy	طاقة كامنة
Primary (1°)	أولي (1°)
Precipitate	راسب
Priority	أولوية

Probability factor	عامل الاحتمال
Probe	مسبار
Propagation step	خطوة التوال
Properties	خواص
Propyne	بروبايين
Prosthetic group	مجموعة بدئية
Protein	بروتين
Protic solvent	مذيب بروتوني - مذيب بروتوني
Puckering	انحناء
Pyranose	بيرانون
Pyridine	بيريدين
Pyrolysis	بيروكس

(Q)

Quantum number	عدد كمي
Quaternary	رابعي
Quinone	كوينون

(R)

Racemic form	صورة راسمية
Racemisation	تحول راسمي
Radical	شق
Radioactive iodine	يود مشع
Raoult's law	قانون راؤولت
Rate-controlled product	ناتج محكوم بالمدل
Rate determining step	خطوة محددة للمدل
Rate of reaction	مدل التفاعل
Reactants	مواد متفاعلة
Reactive site	موقع نشيط
Reactivity-selectivity principle	مبدأ الانتقائية - الانتقائية
Rearrangement	تبدل
Red shift	انزياح حمراء
Redox (oxidation-reduction)	ريدوكس (أكسدة - اختزال)
Reducing sugar	سكر مختزل
Reduction	اختزال
Reductive amination	أمية اختزالية
Reformatsky reaction	تفاعل ريفورماتسكي
Relative molecular mass	كتلة جزيئية نسبية

Repeating unit (mer)	وحدة متكررة
Repulsion	تنافر
Resolvable	قابل للحل
Resolution	حل
Resonance energy	طاقة الرنين
Resonance theory	نظرية الرنين
Retention of configuration	احتفاظ بالهيئة
Retroaldol condensation	تكاثف لافول المتكسي
Ring	حلقة
Ring closure	إغلاق الحلقة
Rocking	تأرجع
Rotation	دوران
Ruff degradation	لتحور روف

[٥]

Sandmeyer reaction	تفاعل ساندماير
Saturated	مشبع
Saponification	تصبن
Saytzeff rule	قاعدة سايتزف
Scissoring	قص
Secondary (2°)	ثانوي (٢ °)
Second order reaction	تفاعل من الرتبة الثانية
Seconal	سيكونال
Semicarbazone	سيمي كاربازون
Septet	سباعية
Shielding	ستور
Sigma bond	رابطة سيجما
Signal	إشارة
Simple ether	أثير بسيط
Single bond	رابطة أحادية
Singlet	مفردة
Sikraup synthesis	تخليق سكرروب
Solubility	ذوبانية
Solvated	مذوب
Solvent	مذيب
Solvolysis	تحلل بالمذيب
Species	صنف
Specific rotation	دوران نوعي

Spectral properties	خواص طيفية
Spin-spin coupling	لترددات الحركة المزدوجة
Stability	ثبات
Staggered	مترنح
Starting material	مادة ابتدائية
Steam distillation	لتقطير بخاري
Stereo chemistry	كيمياء فراشية
Stereo isomer	إيسومر فراشي
Steric acceleration	تسارع فراشي
Steric hindrance	إعاقة فراشية
Steric strain	توتر فراشي
Strained ring	حلقة متوترة
Stretching frequency	تردد الامتداد
Structural formula	صيغة تركيبية
Structure	تركيب
Sublevel	مستوى فرعي
Substituent	مستبدل
Substitution	استبدال
Sulfonic acid	حمض سلفونيك
Sulphide	كبريتيد
Sulphonation	سلفنة
Sulphonic acid	حمض سلفونيك
Sulphones	سلفون
Sulphonyl chloride	كلوريد سلفونيل
Sulphonide	سلفوكسيد
Superimposable	متطابق
Symmetrical molecule	جزيء متماثل
Symmetrical stretch	امتداد متماثل
Symmetry plane	مستوى تماثل
Synthesis	تخليق

(٦)

Tautomer	توتومر
Tautomerism	توتوميرية
Termination	انتهاء
Termolecular	ثلاثي الجزيء
Terpene	تربين
Tertiary (3°)	ثلاثي (3°)

Tetrahedron	حزم رباعي الأوجه
Tetralin	تترالين
Tetramerization	بلمرة رباعية
Tetravalent	رباعي التكافؤ
Thalliation	ثالية
Thermodynamics	ديناميكا حرارية
Thioether	ثيوثير
Thiophene	ثيوفين
Thorpe reaction	تفاعل ثورب
Three dimensional	ثلاث الأبعاد
Three	ثلاثة
Topological formula	صيغة ميكالية
Tortional strain	توتر عودي
Transannular effect	تأثير حابر للثقب
Trans, cis	ترانس ، سيس
Transesterification	تبادل الأستر
Transition state	حالة انتقالية
Tranquilizer	مهدئ
Trichloromethide ion	أيون ثلاثي كلورو ميثيد
Triene	ترايين
Trigonal	ثلاثي الزوايا
Triol	ترايول
Triple bond	رابطة ثلاثية
Triplet	ثلاثية
Tschugaev reaction	تفاعل تشوجايف
Twist boat conformer	شكل القزوة الملتوى
Twisting	التواء - ل

(U)

Ullman reaction	تفاعل أولمان
Ultraviolet	فوق بنفسجية
Unimolecular	أحادي الجزيء
Unsaturated	غير مشبع
Unshared electron pair	زوج الإلكترونات غير مرتبط
Upfield	مجال مرتفع
Urethane	يورياثان

(V)

Vibration	ذبذبة
Vic-dichlorides	ثنائي كلوريدات مجاورة

(X)

Tides

إيليدات

(XI)

Wagon

مز

Wave number

عدد موجي

Wedge projection

إسقاط الوتد

Wedge-sawhorse projection

إسقاط السرج

Williamson synthesis

تخليق وليامسون

(XII)

Ziegler method

طريقة زيغلر

Zwitter ion

زيفتر ايون

كلمة المصطلحات الطبية (عربي - انجليزي)

(١)

Epimer	أيمير
IUPAC	الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية
Equilibrium	اتزان
Chemical equilibrium	اتزان كيميائي
Simple ether	أثير بسيط
Mixed ether	أثير مختلط
Ethylene	إثيلين
Antibodies	أجسام مضادة
Aglycone	أجليكون
Unimolecular	أحادي الجزيء
Combustion	احتراق
Retention of configuration	احتفاظ بالهيئة
Displacement	إحلال
Haloform test	اختبار المألوفوروم
Reduction	اختزال
Carbene insertion	إدخال الكربون
Nitrosation	إدخال مجموعة النيتروزو
Bonding	ارتباط
Extended π bonding	ارتباط باي الممتد
Aromaticity	أروماتية
Erythro	أريثرو
Armes	أرينات
Red shift	إزاحة حمراء
Elimination	إزالة
Dehydrochlorination	إزالة كلوريد الهيدروجين
Cope elimination	إزالة كوبي
Dehydration	إزالة الماء
Dehalogenation	إزالة الهالوجين
Dehydrohalogenation	إزالة هاليد الهيدروجين
Pairing of electrons	ازدواج الإلكترونات
Spin-spin coupling	ازدواج الحركة المغزلية
Azulene	أزولين
Anisotropy	أنيزوتروب

Substitution	استبدال
Extraction	استخلاص
Ester	إستر
Fischer projection	إسقاط فيشر
Newman projection	إسقاط نيومان
Wedge projection	إسقاط الوتد
Isomerisation	إسمرية
Acetal	إستيتال
Acetylides	أستيليدات
Acylation	أسيلة
Acyloln	أسيولين
Singnal	إشارة
Conformational enantiomers	أشكال فراغية أنانتيميرية
Conformational stereoisomers	أشكال فراغية أيسومرية
Contributing structures	أشكال مساهمة
Collision	إسقاطام
Addition	إضافة
Cycloaddition	إضافة حلقة
Michael addition	إضافة مايكل
Chain lengthening	إطالة السلسلة
Steric hindrance	إعاقة فراغية
Ring closure	إقفال الحلقة
Oxidation	أكسدة
Hydroboration-oxidation	أكسدة يودولية
Oxymercuration-demercuration	أكسدة زئبقية - إزالة الزئبق
Alanine	الالانين
Aldose	الدوز
Aldohexoses	الدوهيكوز
Alkadiene	ألكاديين
Alkane	الكان
Alkyne	الكاين
Electrophoresis	الكتروفرودية
Electrophile	إلكتروفيل
Electrophilic	إلكتروفيل
Alkylation	الكلة
Alkoxide	الكوكسيد
Alkene	الكين
Bond stretching	امتداد الرابطة

Antisymmetrical stretch	امتداد غير متناسق
Symmetrical stretch	امتداد متناسق
Absorbance	امتصاصية
Molar absorptivity	امتصاصية مولارية
Diazonium salts	أملاح ديازونيوم
Amide	أميد
Amine	أمين
Reductive amination	أمية اختزالية
Enantiomer	إنانتومر
Packering	التهلاج
Entropy	أنتروبي
Methyl shift	انتقال الميثيل
Hydride shift	انتقال الهيدريد
Termination	انتهاء
Anti	أنتي
Enthalpy	إنثالبي
Anthracene	أنثراسين
Anthrone	أنثرون
Out-of-plane bonding	إنحناء خارج المستوى
Enzyme	إنزيم
Peak splitting	إنقسام القمم
Inversion of configuration	إنقلاب الهيئة
Anhydride	أنهيدريد
Mixed anhydride	أنهيدريد مختلط
Anomer	أنومر
Benzonmanion	أنيون البنزين
Orbital	أوربتال
Molecular orbital	أوربتال جزيئي
Bonding molecular orbital	أوربتال جزيئي ارتباطي
Atomic orbital	أوربتال ذري
Nonbonding orbital	أوربتال لا ارتباطي
Antibonding orbital	أوربتال مضاد للارتباط
Ortho	أورثو
Ozone	أوزون
Oxone	أوكسون
Oxime	أوكسيم
Priority	أولوية
Primary	أولي

Olefins	أولييفينات
Epoxide	إبيوكسيد
Isoprene	إيسوبرين
Isomer	إيسومر
Geometric isomers	لإيسومرات هندسية
Optical isomer	لإيسومر ضوئي
Stereoisomer	لإيسومر فراغي
Optical isomerism	لإيسومرية ضوئية
Ylides	إيليدات
Emolats	إمولات
Allylic ion	ليون أليل
Bromonium ion	ليون برومونيوم
Benzonium ion	ليون بنزينونيوم
Trichloromethide ion	ليون ثلاثي كلوروميثيد
Carbonium ion	ليون كربونيوم
Ambident ion	ليون مزدوج الاتصال
Nitrosonium ion	ليون نيترونيوم
Nitronium ion	ليون نيترونيوم

(ج)

Para	بارا
Pararosaniline	بارا روزانيلين
Paramagnetic	بارا مغناطيسي
Biphenyl	بائي فينيل
Peptide	ببتيد
Propyne	بروباين
Protein	بروتين
Globular proteins	بروتينات كروية
Conjugated proteins	بروتينات مزدوجة
Fibrous protein	بروتين ليفي
Bromine	بروم
Bromination	برومة
Polymerization	بلمرة
Tetramerization	بلمرة رباعية
Benzynes	بنزينين
Benzene	بنزين
Polypeptide	بولي ببتيد
Polyenes	بولينينات

Pyranose	بيورانوز
Pyrrrole	بيورول
Pyridine	بيريدين
Picoline	بيكولين
Pinacole	بيناكول
Pinacolone	بيناكولون

(ت)

Inductive effect	تأثير إزاسي
1,3-Diaxial interaction	تأثير ١,٣ - الرأس المتبادل
Transannular effect	تأثير حابر الحلقة
Isotope effect	تأثير النظير
Rocking	تأرجح
Transesterification	تبادل الأستر
Halogen exchange	تبادل الهالوجين
Tetralene	تترالين
Attraction	تجاذب
Ion-dipole attraction	تجاذب الأيون - قطب
Dipole-dipole attraction	تجاذب القطب - قطب
Infrared	تحت الحمراء
Ozonolysis	تحلل أوزون
Solvolysis	تحلل بالمذيب
Hydrogenolysis	تحلل بالهيدروجين
Hydrolysis	تحلل مائي
Cyclization	تحليل
Conformational analysis	تحليل الأشكال الفراغية
Racemisation	تحول راسمي
Synthesis	تخليق
Gabriel synthesis	تخليق جابريل
Skraup synthesis	تخليق سكراب
Howarth synthesis	تخليق هاوثر
Williamson synthesis	تخليق وليامسون
Alcoholic fermentation	تخمير كحول
Overlap of orbitals	تداخل الأوربيتالات
Ruff degradation	تدهور روف
Hoffmann degradation	تدهور هوفمان
Trans, cis	ترانس - سي
Triol	تريول

Triene	ترايين
Terpene	تروين
Frequency	تردد
Stretching frequency	تردد الامتداد
Structure	تركيب
Kekulé structure	تركيب كيكلولا
Concentration	تركيز
Sterric acceleration	تسارع فراغي
Irradiation	تشعيع
Saponification	تصبن
Classification	تصنيف
Rearrangement	تعدّل
Benzidine rearrangement	تعدّل البنزيدين
Pries rearrangement	تعدّل فريز
Denaturation of proteins	تغير طبيعة البروتينات
Addition reaction	تفاعل إضافة
Ullmann reaction	تفاعل أولمان
Cyclization reaction	تفاعل تحليق
Competition reaction	تفاعل تنافسي
Tschugaev reaction	تفاعل تشوجاييف
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائي الجزيء
Thorpe reaction	تفاعل ثورب
Gatterman reaction	تفاعل جاترمان
Gomberg reaction	تفاعل جومبرج
Diels-Alder reaction	تفاعل ديلز - ألد
Reformatsky reaction	تفاعل ريفورماتسكي
Sandmeyer reaction	تفاعل سالدمير
Freund reaction	تفاعل فروند
Overall reaction	تفاعل كل
Electrocyclic reaction	تفاعل كهربي حلقي
Multistep reaction	تفاعل متعدد الخطوات
Acid-catalyzed reaction	تفاعل محبّل بالحمض
Light-catalyzed reaction	تفاعل محبّل بالضوء
First order reaction	تفاعل من الرتبة الأولى
Second order reaction	تفاعل من الرتبة الثانية
Knoevenagel reaction	تفاعل كروفيناغل
Hinsberg reaction	تفاعل هينسبرج
Fragmentation	تفتت

Dissociation	تفكك
Steam distillation	تقطير بخاري
Aldol condensation	تكاثف ألدول
Retroaldol condensation	تكاثف ألدول العكسي
Perkin condensation	تكاثف بيركن
Claisen condensation	تكاثف كليرن
Valency	تكافؤ
Repulsion	تنافر
Orientation	توجيه
Hybridization	تهجين
Front strain	توتر الجبهة
Steric strain	توتر فراغي
Torsional strain	توتر محوري
Tautomer	توتومر
Tautomerism	توتومرية

(د)

Equilibrium constant	ثابت الاتزان
Dielectric constant	ثابت العزل
Secondary (2°)	ثانوي (2°)
Stability	ثبات
Three	ثلاثة
Tertiary (3°)	ثالثي (3°)
Three dimensional	ثلاث الأبعاد
Termolecular	ثلاث الجزيئ
Trigonal	ثلاثي الزوايا
Triplet	ثلاثية
Thallation	ثالة
Disubstituted	ثنائي الاستبدال
Dialdehyde	ثنائي القعيد
Bicyclic	ثنائي الحلقة
Dipole	ثنائي القطب
Vic-dichlorides	ثنائي كلوريدات مجاورة
Gem-dihalides	ثنائي هاليدات متوالية
Thioether	ثيوإثير
Thiophene	ثيوفين

(ج)

Periodic table	جدول دوري
Macromolecules	جزيئات كبيرة
Symmetrical molecule	جزيء متماثل
Planar molecule	جزيء مستوي
Molecularity	جزيئية
Glycoside	جلوكوزيد
Glykitol	جلوكيتول
Gluconide	جلوكونيد
Glyceride	جليسرده
Gauche	جوش
Joule	جول

(ح)

Catalyst	حافز
Ground state	حالة أساسية
Transition state	حالة انتقالية
Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Nuclear spin	حركة مغزلية لنوية
Resolution	حل
Helix	حلزون
Fused rings	حلقات متحدة
Isolated rings	حلقات منعزلة
Ring	حلقة
Strained ring	حلقة متوترة
Alicyclic	حلقي أليفاتي
Heterocyclic	حلقي غير متجانس
Monocarboxylic acid	حمض أحادي الكربوكسيل
Amino acid	حمض أميني
Glyoxalic acid	حمض جلاوكساليك
Sulphonic acid	حمض سلفونيك
Sulfinic acid	حمض سلفينيك
Conjugate acid	حمض مترافق
Lewis acid	حمض لويس
Hydrazoic acid	حمض هيدرازويك
Acidity	حمضية

(خ)

Initiation step	خطوة البدء
Propagation step	خطوة الانتشار
Rate determining step	خطوة محددة المعدل
Linear	خطي
Properties	خواص
Colligative properties	خواص ارتباطية
Physical properties	خواص طبيعية
Spectral properties	خواص طيفية
Chemical properties	خواص كيميائية

(د)

Intramolecular	داخل جزيئي
Dimeric	دايميري
Diol	دايول
Diene	دايين
Cumulated diens	دايينات متراكبة
Dienophile	داينوفيل
Melting point	درجة الانصهار
Absolute Temperature	درجة الحرارة المطلقة
Boiling point	درجة الغليان
Fat	دهن
Rotation	دوران
Free rotation	دوران حر
Mutarotation	دوران متبادل
Conrotatory motion	دوران معص الأجزاء
Disrotatory	دوران معاكس
Specific rotation	دوران نوعي
Diastereomers	دياستيريومرات
Decalin	ديكالين
Dimerization	ديمرية
Thermodynamics	ديناميكا حرارية

(ذ)

Vibration	ذبذبة
Quinwale hydrogen atoms	ذرات هيدروجين جاتمية
Electron deficient atom	ذرة بها نقص في الإلكترونات
Chiral atom	ذرة كيرالية

Hetero atom	ذرة غائقة
Labeled atom	ذرة مرققة
Solubility	قابلية

(د)

Single bond	رابطة أحادية
Equatorial bond	رابطة استوائية
Ionic bond	رابطة أيونية
Pi bond	رابطة باي
Covalent bond	رابطة تساهمية
Triple bond	رابطة ثلاثية
Double bond	رابطة ثنائية
Axial bond	رابطة محورية
Sigma bond	رابطة سيجما
Polar bond	رابطة قطبية
Bent bond	رابطة منحنية
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينية
Precipitate	راسب
Quaternary	رباعي
Tetravalent	رباعي التكافؤ
Bond order	رتبة الرابطة
Nuclear magnetic resonance	رنين نووي مغناطيسي
Redox (oxidation-reduction)	وحدوكس (أكسدة - اختزال)

(ز)

Bond angle	زوايا الرابطة
Alkylmercuration	زلقية الكوكسية
Butter	زبد
Zwitterion	زفيرايون
Unshared electron pair	زوج إلكترونات غير مرتبط
Boat	زورق
Oil	زيت

(س)

Electronegativity	سالية كهربية
Septet	سباعية
Shielding	ستر
Monosaccharide	سكر أحادي
Invert sugar	سكر معول

Reducing sugar	سكر مختزل
Homologous series	سلسلة متقاربة
Open-chain	سلسلة مفتوحة
Sulphonation	سلفنة
Sulphoxide	سلفوكسيد
Sulphone	سلفون
Miscible liquids	سوائل قابلة للامتزاج
Cyanoethylation	ميانو أثيرية
Cyanohydrin	ميانو هيدرين
Cycloalkanes	سيكلو الكانينات
Cycloalkynes	سيكلو الكانينات
Cyclopropane	سيكلو بروبان
Cyclohexane	سيكلو هكسان
Seconal	سيكونال
Semicarbazone	سيمي كاربازون

(ش)

Formal charge	شحنة رسمية
Intensity	شدة
Radical	شحن
Allyl-radical	شق الأليل
Free radical	شق حر
Twist boat conformer	شكل الزورق الملتوى
Conformation	شكل فراغي

(ص)

Flagpole	صاري العلم
Species	صنف
Mirror images	صور مرآتية
Racemic form	صورة راسمية
Formula	صيغة
Structural formula	صيغة تركيبية
Condensed formula	صيغة مكثفة
Topological formula	صيغة هيكلية

(ض)

Plane-polarised light	ضوء مستقطب
-----------------------	------------

(ط)

Exothermic	طارد الحرارة
Energy	طاقة
Bond dissociation energy	طاقة تفكك الرابطة
Activation energy	طاقة التنشيط
Free energy	طاقة حرة
Resonance energy	طاقة الرنين
Potential energy	طاقة كامنة
Bending modes	طرق الإحناء
Ziegler method	طريقة زيغلر
Bond length	طول الرابطة
Mass spectrum	طيف الكتلة

(ع)

Normal (n-)	عادي (n-)
Atomic Number	عدد ذري
Quantum number	عدد كمي
Wave number	عدد موجي
Deshielding	عدم الستر
Polysubstituted	متعدد الاستبدال
Polysaccharide	عديد السكريات
Optically inactive	عديم النشاط الضوئي
Dipole moment	حزم الازدواج
Organic	عضوي

(غ)

Insoluble	غير ذائب
Inorganic	غير عضوي
Heterogeneous	غير متجانس
Nonsuperimposable	غير متطابق
Unsaturated	غير مشبع

(هـ)

Lobe	فص
Chemical reactivity	فاعلية كيميائية
Photon	فوتون
Formaldehyde	فورمالدهيد
Hyperconjugation	فوق الإزدواج

Ultraviolet	فوق بنفسجية
Clockwise	في اتجاه عقارب الساعة
Phenanthrene	فينانثرين
Phenoxide	فينوكسيد
Phenol	فينول
Phenolsulphonphthalein	فينول سلفون فثالين
Phenyl hydrazine	فينيل هيدرازين
Furan	فيوران
Furones	فيوراتون

(ق)

Resolvable	قابل للفصل
Base	القاعدة
Bronsted rule	قاعدة برونستد
Bredt's rule	قاعدة بريجت
Leuco base	قاعدة بيضاء
Ocist rule	قاعدة أوكايت
Saytzev rule	قاعدة سايتزف
Conjugate base	قاعدة مترافقة
Lewis base	قاعدة لويس
Markovnikov's rule	قاعدة ماركوفيكوف
Huckel rule	قاعدة هوكل
Hund rule	قاعدة هوند
Basicity	قاعدية
Racult's law	قانون راكولت
Scissoring	قص
Polar	قطبي
Polarity	قطبية
Peak	قمة
London forum	فوري لندن

(ك)

Sulphide	كبريتيد
Relative molecular mass	كتلة جزيئية نسبية
Molar mass	كتلة مولارية
Electron density	كثافة الكترونية
Allyl alcohol	كحول الأليل
Carbanion	كربانيون
Carbocation	كربوكاتيون

Carbohydrate	كربوهيدرات
Carbene	كربين
Carbinol	كربينول
Chromoproteins	كروموبروتينات (بروتينات ملونة)
Cleavage	كسر
Mole fraction	كسر جزيئي
Chlorination	كلورة
Monochlorination	كلورة أحادية
Acetyl chloride	كلوريد أسيتيل
Acyl chloride	كلوريد أسيل
Sulphonyl chloride	كلوريد سلفونيل
Carbonyl chloride	كلوريد كربونيل
Quinone	كينون
Chiral	كيرال
Chirality	كيرالية
Stereochemistry	كيمياء فراغية
Kinetics	كيناتيكية
Cumene	كيمين

(ل)

Acyclic	لا حلقي (غير حلقي)
Lactam	لاكتام
Lactone	لاكتون
Achiral	لا كيرال
Delocalization of electrons	لامركزية الإلكترونات

(م)

Starting material	مادة إجمالية
Endothermic	مماص للحرارة
Electron donor	مانح للإلكترونات
Pauli exclusion principle	مبدأ باولي للاستثناء
Building up principle	مبدأ البناء التصاعدي
Reactivity-selectivity principle	مبدأ الانتقائية - الانتقائية
Hammond principle	مبدأ هاموند
Incipient	مبدئي
Homogeneous	متجانس
Coplanar	متعدد المسوى
Degenerate	متساوي
Amphoteric	متعدد

Staggered	متزاح
Equimolecular	متساوي جزيئياً
Superimposable	متطابق
Neutral	متعاد
Deliquescent	متسرع
Inhibitor	مثبط
Equilateral triangle	مثلث متساوي الأضلاع
Exhaustive methylation	معالجة إستخلاصية
Up field	مجال مرتفع
Magnetic field	مجال مغناطيسي
Down field	مجال منخفض
Prosthetic group	مجموعة بديلة
Leaving group	مجموعة تاركة
Electron attracting group	مجموعة جاذبة للإلكترونات
Electron withdrawing group	مجموعة ساحبة للإلكترونات
Bulky group	مجموعة ضخمة
Formyl group	مجموعة فورميل
Carbonyl group	مجموعة كربونيل
Electron donating group	مجموعة مانحة للإلكترونات
Deactivating group	مجموعة مثبطة للنشاط
Activating group	مجموعة مثبطة
Migrating group	مجموعة مهاجرة
Functional group	مجموعة وظيفية
Ideal solution	محلول مثالي
Road axis	محور القربان
Eclipsed	مخسوف
Solvated	مذيب
Solvent	مذيب
Protic solvent	مذيب بروتوني - مذيب هيدروجيني
Nonpolar solvent	مذيب غير قطبي
Polar solvent	مذيب قطبي
Aprotic solvent	مذيب لا بروتوني - مذيب لا هيدروجيني
Low polarity solvent	مذيب منخفض القطبية
Compound	مركب
Azo compound	مركب آزو
Mercaptan	مركبتان
Cyclic compound	مركب حلقي
Carbonyl compound	مركب كربونيل

Center of symmetry	مركز تناظر
Chiral center	مركز كيرال
Localization	مركزية
Coenzyme A	مساعدة الأنزيم A
Probe	مسبار
Carcinogenic	مسبب السرطان
Substituent	مستبدل
Eteited	مستقلر
Electron acceptor	مستقبل للإلكترونات
Plane	مستوى
Symmetry plane	مستوى تناظر
Energy level	مستوى الطاقة
Sublevel	مستوى فرعي
Saturated	مشبع
Antiaromaticity	مضاد للأروماتية
Probability factor	عامل الاحتمال
Bridge	جسر
Rate of reaction	معدل التفاعل
Singlet	مفردة
Concept	مفهوم
Chair	مقعد
Condensed	مكثف
Fingerprint region	منطقة بصمة الأصابع
Tranquillizer	مهدئ
Reactants	مواد متفاعلة
Electropositive	موجب كهربية
Reactive site	موقع نشيط
Molar	مولار
Molality	مولية
Monomer	مونومر
Meta	ميتا
Methane	ميثان
Meso	ميزو
Mechanism	ميكانيكية
Micron	ميكرون

(ن)

Equilibrium-controlled product	نتائج محكوم بالاتزان
Kinetic-controlled product	نتائج محكوم بالكينيتيكية
Rate-controlled product	نتائج محكوم بالمدد
Naphthol	نافتول
Nanometer	نانومتر
Optically active	نشط ضوئياً
Condensed ring system	نظام حلقي مكثف
Resonance theory	نظرية الرنين
Naphthylamine	نفتايلامين
Optical purity	نقاء ضوئي
Freezing point	نقطة التجمد
Isoelectric point	نقطة التعادل الكهربائي
Nucleus	نواة
Nitration	نيترة
Nucleophile	نوركلوفيل
Nucleophilic	نوركلوفيلي

(هـ)

Halogen	هالوجين
Halohydrin	هالوهيدرين
Aryl halide	هاليد أريل
Alkyl halide	هاليد ألكيل
Frontside attack	هجوم أمامي
Backside attack	هجوم خلفي
Hybrid	هجين
Hydrogenation	هدرجة
Hertz	هرتز
Tetrahedron	هرم رباعي الأوجه
Wagging	هز
Halogenation	هلجنة
Hormone	هورمون
Configuration	هيئة فراغية
Chloral hydrate	هيدرات الكلورال

Hydrazine	هيدرازين
Hydration	هيدرة
Hydrocarbon	هيدروكربون
Boron hydride	هيدريد البورون
Carbon skeleton	هيكل كربوني
Hemoglobin	هيموجلوبين
Hemiscetal	هيمي أسيتال

(و)

Repeating unit (mer)	وحدة متكررة
Molecular weight	وزن جزيئي
Intermediate	وسيط

(ي)

Decolorise	يزيل اللون
Levorotatory	يماري الدوران
Dextrorotatory	يميني الدوران
Radioactive iodine	إيزوتوب مشع
Urethane	يورياثان

القوس النجمي

(١)

- ٨- أنيل كيولين ، ٤٩٨ •
- أنيل ميل لين ، ٣٩٧ •
- ٢- أنيل - ٤- ميل - ٢- بنتون ، ٣٨٧ •
- أنيل ميل كيون ، ٢٨٧ •
- أنيل - ٢- ميل - ٣- نيل - ٢- هيدوكس يوتنوت ، ٣٣٦ •
- ٢- أنيل - ٤- ميل هيجان ، ٢٣٤ •
- أنيل - ٣- ميل - ٢- هيدوكس يوتنوت ، ٣٣٦ •
- أنيل بار - ١- ترو بزيل كيون ، ٢٩١ •
- أنيل بار - ١- ترو بزيل كيون ، ٣١٢ •
- ١- أنيل نطالين ، ٤٧٥ •
- ٢- أنيل نطالين ، ٤٧١ •
- ١- (٢- أنيل نطالين) أنيل كيون ، ٤٧٢ •
- ٢- أنيل - ٣،١- هكسان دايرل ، ٣٣٢ •
- ٢- أنيل - ١- هكسانل ، ٣٣٢ •
- ٢- أنيل - ٧- هكسينال ، ٣٢٩ •
- ٢- أنيل - ٤- هيدوكس هكسانال ، ٣٢٩ •
- أيلين وإلسا آيسويوتان آيه ، ١٢٢ •
- ديسك ، ١٨٨ •
- الإضافة الإلكترونية لقطبية آيه ، ١٠٦ •
- تركيبة ، ٩٦ •
- أيلين جليكو ، ٣٠٢ •
- ألكال الفرانية ، ٩٤ •
- أيليكون ، ٥٥٩ •
- أساس كلورو إيسونطانات ، ٧٧ •
- استرات الألكانات ، ٦٤ •
- إحلل ، ٣٩ •
- أساس لقا - الإينية ، ٥٠٤ •
- كاهما ، ٥١١ •
- أساس أينية ، ترددها ، ٥٠٦ •
- طيفها ، ٥٠٧ •
- تميز تركيبتها ، ٥١٠ •
- جول ، ٥٠٣ •
- أساس بروستوتروم ، ٤٩ ، ٥٦ •

- أبهرات ٥٢٢ ، ٥٣٩ •
- اتزان المادلات ٢٨٦ •
- الاتزان ، حساباته ، ٥٥٣ •
- ثابتة ، ٤٣ ، ٥٦١ •
- اتزان مادللات الأكسمة والاختزال ، ٢٨٦ •
- أثيرات ، ٢٨٩ •
- بواسطة الترتيب الألكوكسية - إزالة الترتيب ، ٧٩٠ •
- استبدال الشق الحرج ، ٢٩٣ •
- تسيتها ، ٢٨٩ •
- تكوين فوق الأكسيد منها ، ٢٩٢ •
- من القنولات ، ٥٥١ •
- تفاضلها ، ٢٩٢ •
- أثير اليل إيسويوتيل ، ٢٩١ ، ٢٩٢ •
- أنيل ن - أنيل كربونات ، ٣٨٧ •
- أنيل أمين ، ٣٩٧ •
- ٢- أنيل انتراسين ، ٤٧٩ •
- أنيل إيسويوتيل أثير ، ٣٠١ •
- أنيل بزيل كيون ، ٢٨٤ •
- أنيل بيوتيل أثير ، ٢٩١ •
- أنيل بيوتيل (ثلاثي) أثير ، ٢٩١ •
- أنيل بيوتيل كيون ، ٣٤٩ •
- أنيل ثلاثي ميل كرينول ، ٢٨٨ •
- طيف الرنين النووي للمغناطيس ، ٢٨٨ •
- بار - أنيل ثيوفينول ، ٤٣٩ •
- ٢- أنيل سيكلوهكسين ، ٩٥ •
- أنيل نيل كيون ، ٣٧٣ •
- ١- أنيل فيناترين ، ٤٨٠ •
- ٤- أنيل فيناترين ، ٤٨٠ •
- ٩- أنيل فيناترين ، ٤٨٠ •
- أثير فينول ، ٥٥٧ •
- أنيل كربونات ، ٣٨٢ •
- أثير كلورو كربونات ، ٣٨٧ •

لجنة التي تلي رقم الصفحة حتى طريقة التسمية المذكورة .

- أجافس نيوكريوكسيليك ، ٤٤٠
 أجافس سلفونيك ، ٤٣٢
 حصفونيا ، ٤٣٣
 طارنيا بأجافس الكريوكسيليك ، ٤٣٦
 أجافس سلفينيك ، ٤٤١
 أجافس غير مشبعة - ألفا ، بيتا ، ٣٥٩
 أجافس الكريوكسيليك ، ٣٥٣
 وزنبا للكاف ، ٣٦٠
 التسمية ، ٣٥١
 التفاعلات ، ٣٥٥
 استر ألفا ، ٣٥٩
 طليها ، ٣٦١
 طارنيا بأجافس السلفونيك ، ٤٣٦
 أجافس كريوكسيليك ، مشتقاتها ، ٣٥٨
 أجافس بارا - تروبيزويك ، ٣٢٦
 أجافس وقواعد لويس ، ٥١
 أجافس وقواعد فريدي ، ٥٦
 أسمر قلصني (أنظر بارا - روزانيان) ٤٦٦
 انصهار لو كاس ٣٧٧ ، ٢٨٥
 انصهار هالوفورم ، ٢٧٧
 انصهار آل الألكينات ، ٦٢
 هاليدات الكل ، ٦٢
 الألكينات ، ١٠٠
 الألكينات ذات التسمية القرابية ، ١٤٩
 مركبات الكريونيل ، ٢٧٤
 الأجافس الكريوكسيليك ، ٣٥٨
 استر آل كليمسن ، ٣١٤
 ادخال الفلويورينوم ، ٢٢٥
 ادخال الكربين ، ٦٧
 ادخال الكلورين ، ٦٧ ، ٧٣
 ادخال مجموعة الفلوروسيل ، ٣٠٩ ، ٤٨٨
 أميدين ، ٤٩٦
 أريابينز ، ٥٢٩
 أروماتية ، ٢٠٥
 والأورتال الجزيء ، ٢١٥
 أريوروز ، ٥٢٧
 أروينات ، ٢٢٩
 أكسيتها ، ٣٥٣
 أزابزين ، ٤٩١
 إزاحة كيميائية ، ٢٤٧
 إزاحة كيميائية يروتونية ، جدول ، ٢٥٠
 أزابيكليستان ، ٤٨٩
 إزقة ، ٣٩
 مضادة ، ١٣٧
 كوب ، ٤٠٦
 حوفان ، ٤٠٩
 E2 ، نوجينا القرابية ، ١٣٧
 إزقة للملك من الكسولات ، ٢٧٥
 من سيكلوبيريتيل ميثانول ، ٢٠٠
 إزقة مجموعة السلفونيك ، ٤٣٣
 إزقة مجموعة الكريوكسيل ، ٣٥٧
 ازودواج الحركة للمنزلة ، ٤٥٢
 ازودواج مجموعات الألكيل ، ٦٣
 أرولينين ، ٤٨٩
 أرولين ، أروماتية ، ٢٠٨
 أرومينين ، ٤٠٣
 أزيوتروب ، ٤٥٨
 اسبرين ، ٤٥٦
 الاسترات ، ٢٧٥
 من الفينولات ، ٤٥٢
 قلحلاتها ، ٣٧٠
 استرات الخيل ، ٣٧٤
 الأستر ، ميكانيكها ، ٣٦٣
 استبدال أروماتي ، ٢١٧
 استبدال الكريونيل ، ميكانيكها ، ٢١٧
 في البردين ، ٤٩١
 استبدال البيل ، ١١٥
 استبدال نيوكليوفيل أروماتي ، ٤٢٤
 استبدال نيوكليوفيل ، ١٧٨ ، ٢٢٨
 استقلات نيفر ، ٧٦
 نيومان ، ١٣ ، ٧٦
 استقلات الوقت ، ٧٦
 أميرة الألكانات ، ٦٨
 أسيتات أميل ، ٣٥٨
 طليها في الأتمة تحت الحمراء ، ٢٤٥
 أسيتات فيرويل ، ٢٧٦

- إضافة حد الرابعة الثلاثية ١٤٩
 إضافة الكربين ١١٣
 إضافة ماركيل ٢٧٧ ، ٤٩٦ ، ٥٠٢
 إضافة نيوكليونية
 إلى مركبات الكربونيل ٣١٥
 إلى الكربونيلات المزدوجة ٣٣٩
 أنطاب، ثنائية ٨٧
 أنطاب، الخلقية ٤٧٤
 أكسيد الأوكسينات، تحطها للمال ٢٩٢
 أكروين، ٢٧٩ ، ٤٩٦
 أكروين، ٤٩٦
 أكسدة، الكسولات ٣٥٣
 الألديدات ٣٥٣
 الألكينات ١٥٠
 الأرينات ٣٥٣
 أكسدة يورونية ٢٧٠
 للأكينات ٢٧٩
 أكسدة زينية - إزالة اقربيل ٢٧١
 أكسيد الفضة، في تحطير الأثير ٢٨٩
 أكراتيل، ٣٨٢
 القروير أنوز، تركيه ٥٤١
 ألديدات، ٣٠٨
 ناتج إضافة البكربيت ٣٠٩
 تميزها من الكيونات ٣٤١
 القسية، ٣٠٧
 أكسيتها ٣٥٣
 تقاطع الكسولات ٣١٩
 تقاطعها ٣١٣
 من أكسدة السلسلة الجينية ٣٠٨
 القوزات، ٥٢٠
 الكفات، ٦٣
 الإضافة إلى الأكينات ١١١
 من الأكينات ١٠٤
 القروير مقارة بالكثورة ٦٦
 الحراس الكيميائية ٦٤
 تميزها من الأكينات ١٢٢
 الأسرة ٦٨
 القسية ٦١
- أسيتات زينيةك ٢١٩
 أسيتات بارا - طريل ٥٥٩
 أسيتات ٣٤٢
 تكويته ٣١٩
 بولسة الجلوكونز ٥٢٥
 أسيتانيل ٤٠٦
 أسيتونون ٢٨٢
 أسجون
 طيف الأشعة فوق البنفسجية ٢٤١
 الفل - أسيتيل يورول ٤٩٠
 أسيتيل يورين ٥٠٢
 ٧ - أسيتيل يورون ٤٨٨
 ٢ - أسيتيل - ٥ - ثرونيون ٤٨٩
 أسجيديات ١٤٨
 أسجيديات (أنظر الألكينات) ١٤٩
 أسجيد، تركيه ١٤٨
 أسجة ٣٦٣
 أسجة أرومانية، ميكانيكيا ٣١١
 أسجة الأكينات ٣٠٩
 أسجة الخلقية الأرومانية ٣٠٩
 أشعة تحت حمراء
 القسم (جدول) ٢٤٤
 الطيف ٢٤٢
 أشكال ثير واثرو والفرافية ٢٨٠ ، ٩١ ، ٨٧
 أشكال فرافية ٥٩
 للأكينات الخلقية ١٧٩
 القمكايين ١٩٨
 لادير وثير ٢٨٠
 القلو كوير النوزات ٥٣١
 لادير وثير أنوز ٥٣٣
 لادير وثير أنوز ٥٣٣
 للأكينات المسبقة ٢٨٦
 القروير المتفرى ١٩٤
 أشكال فرافية أموسية ٨٦
 أشكال فرافية لبيونان ٨٥
 إضافة - ٢٠١ و ٤٠١ ١٥٤
 إضافة الكربونية فلية ١٠٦
 إضافة للفقر الحر ١١٢

- تقاطعتها ٦٤
الكائنات حلقية ، أشكالها القرافية ، ١٧٩
الكثروغورية ، ٥١٤
الكثروويل ، ٥١ ، ٥٣ ، ٥١
الكثروونات ، لامركزيتها ، ٣٠
الكلاسيكيات ١٤٦ ، ١٥٢
إضافة - ٢١١ ، ١٥٤ ، ٥١
بلدتها ، ١٥٧
الكليات ، ١٤٨
الاستبدال الأليل ، ١٤٨
النسبة ، ١٤٩
تقاطعتها ، ١٤٩
اعتزالها ، ١٠٠
كلية أنيونات الأيونات ، ٣٣٨
الكل برونات ، أكسيتها ، ٣١٠
الكليات ، ١٠٠
أسبتها ، ٣٠٩
إضافة الألكانات إليها ، ١١١
إضافة HX ، ١٠٩
الزيتية الألكوكسية - إزالة التزيق ، ٢٩٠
البرومة ، ١٠٩
إضافة الكربون ، ١١٣
كسرها ، ١١٣
الإضافة الحلقية إليها ، ١٧٤
الديمرة ، ١١١
إضافة للشح الحمر ، ١١٢
حيدرتها ، ٢٧٢
الهيدروبرية ، ٢٧٢
الأكسدة الهيدروبرونية ، ٢٧٩
المدرجة ٦٣
النسبة ، ٩٥
الأكسدة الزيتية ، ٢٧١
تقاطعتها مع غير منجذبات ، ١١٠
تقاطعتها ، ١٥٤
اعتزالها ، ٦٣
الكليات والكاربونيات
التزيق بينها ، ٣٤١
الفرز ، ٥٢٨
- أورثو - إليل فينول ، ٥٥٧
المصاحبة مولارية ، ٢٤٠
أملح أمونيوم رباعية ، ٣٩٤ ، ٤٠٤
أملح الكيتونيوم ، تحللها المائي ، ٤٤٨
تقاطعتها ، ٤٠٩
أمونيا ، عزم ازواجها ، ٣٤٠
أميدات ، تنحور حوافها ، ٣٩٧
تحضيرها وتقاطعتها ، ٣٥٨ ، ٣٦٩
أميلوكسين ، تركيبيه ، ٥٣٩
أيلوز ، تركيبيه ، ٥٣٨
أينيات ، ٣٩٥
أروماتية ، ٤٠٦
تجسها ، ٣٩٥
تأديتها ، ٤٢١
تفاعل كربلاين ، ٤٠٣
حلقية ، ٤١٢
تفاعل حنجر ، ٤٠٤
الرابطة الهيدروجينية بها ، ٣٩٥
النسبة ، ٣٩٤
الأولية والثانوية والثلاثية ، ٣٩٤ ، ٤٠٢
تقاطعتها ، ٤٠١
طليها ، ٤٠٨ ، ٤٢١
أمية اعتزالية ، ٣٩٦ ، ٥٠٤ ، ٥٠٥
بارا - أمينو بنزين سلفوناميد ، ٤١٣
أمينو بيريدينات ، ٤٩٢ ، ٥٠٠
بارا - أمينو - ن ر ن - ثنائي ميثيل أنيلين ، ٤٠٣
١ - أمينو - ١ - ميثيل بروبان ، ٤١٥
١ - (لثا - أمينو ميثيل) نفاثين ، ٤٧١
٤ - أمينو - ٢ - كلورو طولوين ، ٤١٥
أمينو كينولينات ، ٤٩٨
٢ - أمينو - ٤ - ميثيل - ١ - نفاثول ، ٤٧٢
١ - أمينو - ٢ - نفاثول ، ٤٧٢
٤ - أمينو - ١ - نفاثول ، ٤٧٢
١ - أمينو نفاثين ، ٤٧١
٢ - أمينو - ٥ - نثروبيريدين ، ٤٩٢
١٣ - أمينو هكسا كوسان ، ٣٩٨
أنتايمورات ، ٧٥
أشكالها القرافية ، ١٨٦ ، ٨٦

- أريشرو وثريو ، ٨٧ ، ٩١
عواسبا ، ٧٧
انتشار الشدة ، ٥٢
انفصال النثيل ، ١٠٣
انفصال الميويدي ، ١٠٢
أنزوي ، ٤٢
التشيط ، ٤٦
التشيط ، ٤٢
التشيط ، ٤٦
مستباته ، ٤٦
أنترامين ، ٤٧٦
١٠٩ - أنترأكتون ، ٤٧٧
أنزون ، ٤٧٦
أنبول ، ٤٩٩
أنزيات ، ٥١٩
أنظمة ذات حلقات مكلفة ، ٤٩٣
ذات حلقات متجهة ، ٤٦٣
انقسام القسم ،
في طيف الرنين النووي المغناطيسي ، ٢٥٢
التهديفات الأحاسي ، ٣٦٧
أبيديو يوتيريك يوتيريك ، ٢٨٥
جلوتاريك ، ٣٧٦
تفاليك ، ٣٧٥
خطط ، ٣٨٤
أنواع التفاعلات ، ٥٣
أنواع ذرات الميروجين ، ٤٢٨
أنومرات ، ٥٢٦ ، ٥٣٩
أنيسول ، ٣٩٢
أنيلين ، ٥٣٩٦
أنيلين ، تده ، ٤٠٧
(H) - أنيوليات ، عواسبا ، ٢١٣
أنيولات الإينولات ، الككبا ، ٢٨٠
أنيون البزين ، ٢٢٨
أوريتال ، ذري ، ٢٠
ارتباط ومضاد للارتباط ، ٨
حطلي ، ٢٠ ، ٧٥
الفرق بين كل سبأ ، ٢٢
ميجين ، ٢٢
- جزيء ، ٣٦ ، ٢٢ ، ١٦٧
جزيء أروماني ، ٢١٥
لا أوتبالي ، ٢٢
أوزنولات ، ٥٢٤
أوز ، ٥٢٠
أوكراسيكوليتان ، ٤٨٩
أوكزولات ، ٤٨٩
أوكزيورات ، ٣٢٢
أوكزيج ، ٣١٨
سين واني ، ٢١٩
أبيوكيديات ، ٣٢٣
٢ - أيجوكسي - ٢ - ثرو - ٥ - شيل ثيولين ، ٤٨٩
إيجويرانز ، أشكالة القوامية ، ٥٣٣
أيسو (سابقة) ، ٦١٠
أيسورويل أيل أثير ، ٢٩١ ، ٢٩١
أيسورويل أمين ، ٤١٣
إلرا - أيسورويل بنز الفهد ، ٣٠٩
أيسورويل ثيل كويثول ، ٢٢٢
أيسورويل شيل كيتون ، ٢٩٧
٢ - أيسورويل نفلانين ، ٤٧٥
أيسوتان ، ٥٨
أيسوتانات ، أساحية الككفور ، ٧٧
أيسويوتان ، ٧١
أيسويوتير الفهد ، ٢١٣
أيسويوتيلين ، سلفته ، ١٠٨
أيسويوتات الإثيل ، ٢٨٧
أيسوكيتولين ، ٤٩٦
أيسومات الفيلان ، ١٥
أيسومات المسكان ، ٦٩
أيسومية ، سس ترانس ، ٩٦
في الحلقات الأليفاتية ، ١٧٠
في الحلقات ، ٤٨١
عتسية ، ٩٦
عرقية ، ٧٥
أيسوتازية ، ٤٩٥
إيليدات ، ٣٢٢
الكبريت ، ٣٢٣
الكوسفور ، ٣٢٣

- أبونات كروميوم ، ٢٨ ، ٥٢
تعلما ، ١٠٢
أبونات أسيلونيوم ، ٣١١
أبونات بزيترنيوم ، تركية ، ٢٣٨
أبونات السيانيد ، تركية ، ٣٤
أبونات الفينترنيوم ، ٥٥٤
- (٧)
بارا روزا لينين ، ٤٦٦
باريبيال ، ٢٨٢
باري نيل ، ٤٦٢
تفاعلات مضطربة ، ٤٦٦
بجيدات ، ٥٠٩
تتابع الأحاسيس الأينية بما ، ١١٠
تعلما المائل ، ١١٠
تعلما ، ١٢
بروبانال ، ٢٧٦ ، ٢٧٣
بروباليد ، ٣٧٣
بروبانين ، ١٤٨
بروبيل أسيلونيوم ، ٢٩١
٥ - بروبيل بزين ، ٢٢٩
١ - ٥ - بروبيل نفلانين ، ٤٧١
بروبين ، ٢٧٦
بروبينال ، ٣٤١
بروبينون ، ٢٧٣
بروبيناليد ، ٢٨٢
بروبينيل بروكسيد ، ٣٧٣
بروتينات ،
تقريب طيها ، ٥١٥ ، ١٩٠
تعلما المائل ، ١٥٠
لوية ولاقية ، تركية ، ١٥٠
بجدة ومزوجة ، ١٤٠
بروتينات نوية ، ١٤٠
بروتينات الأوكينات ، ١٠٩
مركبات الكروميوم ، ٢٧٣
مجموعتين - القلا ، ٢٢٤
٩ - برومو أنتراسين ، ٤٧٨
٤ - برومو - ٤ - أمينو أنتراسين ، ٤١٨
- بارا - برومو أنيلين ، ٤٠٧ ، ٤٢٤
(R) - (-) - ٢ - برومو أوكسان ، ٨٩
بروميد أسيلونيوم ، ١٦١
ميتا - برومو أسيلونيوم بزين ، ٤٢٨
١ - برومو برومين ، ١٢٠
برومو بروتينات ، ٤٩٢ ، ٤٩٤
١ - برومو بفلان ، ١٢٠
بارا - برومو بزيل كلوريد ، ٢٢٨
٥ - برومو سكينييد (NBS) ، ١١٥
٢ - برومو سيكلوبنتان ، ١٧٦
برومو سيكلوبنتان ، ١٩٥
أورثو - برومو طولوين ، ٤٢٨
يضا - (بارا - برومو نفلانين) ، ٤٢١
٩ - برومو نفلانين ، ٤٧٨
١ - برومو - ٢ - كلورو إيثان ،
طيف الرنين النووي المغناطيسي ، ٢٥٣
ميتا - برومو كلورو بزين ، ٤١٠
برومو كينولينات ، ٤٩٨
٢ - برومو - ٤ - ميثيل فينول ، ٤٤٩
٤ - برومو - ١ - نالغول ، ٤٧١
١ - برومو - ٦ - نورو نفلانين ، ٤٧٣
١ - برومو نفلانين ، ٤٧١
٢ - برومو نفلانين ، ٤٧١
أورثو - برومو - بارا - برومو كسي طولوين ، ٤٦٠
بلورة أنوية ، ١٥٧
بلورة القايينات ، ١٥٧
٢ - ميثيل - ٣ - برومو نفلانين ، ١٦٣
بلورة - نيوكليوية ، ١٥٧
٣ - ٢ - ميثيل دايون ، كيرالته ، ١٦٦
بنقا أروميريل ، ٣٣٢
بنقلات ، أحادية الكلور ، ميتات (S) ، (R) ، ٨٠٠
بنقلات ، ٣١٢
بنقلات ، ٣٥٨
بنقلان ، أسيلونيوم ، ١٥٠ ، ٦٨
٥ - ١ - بنقلان دايول ، ٣٨٢
١ - بنقلانين ، ١٤٩
٢ - بنقلانين ، ١٦١
بارا - بنقلان طولوين (تول) ، ٢٣١

- بكتينات ، ٩٨
بزال أنيلين ، ٤٠٤
بزاميد ، ٢٧٣ ، طيف كتفه ، ٢٠٤
بزال الصعد ، ٢٠٩
بزوات أيسو اصيل ، ٢٨٥ ،
بزوات يورئيل ، ٢٧٢
بارا - بنزوكوينون ، ٤٦٠ ،
بارا - بنزوكوينون ثنائى الأوكريم ، ٤٦٠ ،
٨٧ - بنزوكوينون ، ٤٩٧ ،
بنزوتربيل ، ٣٨٧ ،
بنزيل إثيل كيون ، ٢٧٦ ،
بنزيلامين ، ٣٨٧ ،
ن - بنزيل أنيلين ، ٤٠٤ ،
بنزيل شيل كيون ، ٣١٢ ،
بنزين ، تركيه ، ٢٠٤
بولى يوريلين ، ١٢١ ،
برميديات ، ٥٠٩ ،
يوريلين ، طيفه ، ٥٠١ ،
يورن ، مفسد الأروماتية ، ٥٠١ ،
يورنوز ، ٥٣١ ،
يورول ، ٤٨٦ ،
أروماتيه ، ٤٨٥ ،
علم قاطعته ، ٤٨٧ ،
٢ - يورول كروبوكساليد ، ٤٨٨ ،
يوروليين ، ٤٨٩ ،
يوريلين ، أروماتيه ، ٤٩١ ،
الاستبدال النيوكلويغيل فيه ، ٤٩١ ،
طيفه ، ٥٠١ ،
يوريلين - ن - أكسيد ، ٤٩٣ ،
٢ - يوريلين كروبوكساليد ، ٥٠٢ ،
٤ - يوريلين كروبوكسى هيدرازيد ، ٤٩٥ ،
يوريلينوم ثلاثى شيل يوريد ، ٤٩٣ ،
يوريليديات ، ٤٩٤ ،
يوكولينات ، حسنها ، ٤٩٣ ،
يوناكولات ، ٢٩٤ ،
٣١ - يوتادادين ،
إضافة Br و Ca ، ١٥٧ ،
الفاعل مع الأكسجين ، ١٦٨
- طيف الأشعة فوق البنفسجية ، ٢٢٢
كاسل جورتال ، ١٦٧ ،
٤١ - يوتان دايول ، ٢٨٦ ،
يورنات يورئيل ، ٢٧٤ ،
١ - يورناتين - ٣ - أول ، ٢٤٢ ،
١ - يورناتول ، ٢٧٢ ، ٢٨١ ، ٢٤٢ ،
٢ - يورناتول ، ٢٨٠ ،
(R) - ٢ - يورناتول ، ٨٧ ،
يوروتوكسيد هورتاسيوم (الكلال) ، ١٤٣ ،
جلبا - يوروتولاكون ، ٢٦٥ ، ٢٨١ ،
يورئيل إثيل أثير ، طيف كتفه ، ٢٠١ ،
يورئيل إثيل كيون ، ٢٤٩ ،
يورئيل أمين الكلال ،
ميكانيكية تخليقه ، ٢٩٢ ،
يورئيل بنزين الثانوى ، ٤١٨ ،
يورئيل بنزين ثلاثى ، ٢٣١ ،
٥ - يورئيل سيكلوينيل كيون ، ٣١٢ ،
٢ - يورئيلين ، ٥٢٤٢ ،
فرانس - ٢ - يورئيلين ، ١٦١ ،
يورينات ، ٤٩٦
- (ت)
تأثير إزاسى ، ٤٩
تأثير المذيب ، ١٣٣
تأثير النظير ، ٢٢٤
تالوز ، ٥٢٨ ، ٥٢٩ ،
تايروزين ، ٥١٨ ،
وزنه الجزيئى ، ٥٤٩ ،
تبادل الاستر ، ٣٧٠ ،
١٣٢،٤ - تيرايروس يورول ، ٤٨٨ ،
تيرا ديسيلامين ، ٢٩٨ ،
١١١،٢ - تيراكلورو إيثان ،
طيف الرنين القوى المغناطيسى ، ٢٥٢ ،
لقبا - تيرالون ، ٤٧٤ ،
تيرالين ، ٤٦٩ ،
١١٢،٢ - تيراميدرو بنز الصعد ، ١٧٤ ،
١١٢،٢ - تيراميدوكسى يورتان ،
هيئة R ، S ، ٨٧

- تراهيد روفورمان ، ٤٨٩ ،
 ٤٧٢-٤٧١ - تراهيدروكيتولين ، ٤٩٨ ،
 تروغال ، ٤٤٢ ،
 ٤٧٢-٤٧١ - تروايود بيروك ، ٤٩٠ ،
 تبجج الأميئات ، ٣٩٥ ،
 تحلل أوزونى ، ١١٣ ، ١٥٠ ،
 هالامينات ، ١٩٠ ،
 تحلل حالى ، لمشتقات الأحماض ، ٣٦٨ ،
 هاليدات الكل ، ١٣٤ ،
 لاملاح الهيدرونيوم ، ٤٤٨ ،
 لثريلات ، ٣٥٣ ،
 ليول بيجسات ، ٥١١ ،
 لبروتينات ، ٥١٥ ،
 تحلل هيدروجينى ، ٢٧٤ ،
 لثريكاتلات ، ٣٢٢ ،
 تحول راسيس
 المركبات الكرونيكية ، ٣٣٩ ،
 تطبيق استر أسيد استيك ، ٣٧٩ ، ٣٨٧ ،
 استر المالونيك ، ٣٥٣ ،
 استر فالييد ومالونيك ، ٥٠٤ ، ٥٠٥ ،
 جابريل ، ٣٩٦ ، ٥٠٤ ،
 راير - تيان ، ٤٥٥ ، ٤٦١ ، ٤٨٨ ،
 ستريكر ، ٥٠٤ ،
 سكراب ، ٤٩٦ ،
 كولب ، ٤٥٥ ،
 هوارث ، ٤٧٤ ،
 وليامسون ، ٢٩٠ ، ٤٥٢ ،
 التطبيق والدياستير يومات ، ٨٥ ،
 تخمس ، ٣٥٠ ،
 كحول ، ٣٥٠ ،
 كحور روف ، ٥٢٣ ، ٥٢٧ ،
 هوفان ، ٣٩٧ ،
 للأميئات الكبريتية ، ٣٩٩ ،
 تلوب ، ٢٩ ،
 NH_4^+ ، ٣٦ ،
 تراكب لويك ، ١٤ ،
 تريينات ، ١٩١ ،
 تركيب ، أريثرو ورفرو ، ٦٠ ، ٩١ ،
- أيون بنزونيوم ، ٢٢٨ ،
 أيون السيليد ، ٣٤ ،
 لبروتينات ، ٥١٥ ،
 البزين ، ٢٠٤ ،
 كيكولا ، ٢٠١ ،
 تسارح فراي ، ١٣٤ ،
 تسمية ، مشتقات الأحماض ، ٣٧٢ ،
 الكحولات ، ٢٦٩ ،
 الألبينات ، ٣٠٧ ،
 الحلقات الأليفاتية ، ١٧٠ ،
 الألكامينات ، ١٥٢ ،
 الألكانات ، ٤٠ ،
 الألكينات ، ٩٥ ،
 هاليدات الكل ، ١٢٥ ،
 الألكينات ، ١٤٦ ،
 الأمينات ، ٣٩٤ ،
 الاثر استبات ، ٤٧٧ ،
 المركبات الأروماتية ، ٢٠٩ ،
 مشتقات باي فليل ، ٤٦٣ ،
 مركبات الكرونيك ، ٣٠٧ ،
 الأحماض الكبريتية ، ٢٥١ ،
 الأثيرات ، ٢٨٩ ،
 الحلقات غير المتجانسة ، ٤٨٤ ،
 الكيتونات ، ٣٠٧ ،
 الطفالينات ، ٤٦٧ ،
 القيناثريينات ، ٤٧٧ ،
 اللينولات ، ٤٦٦ ،
 تصمين ، ٣٧٤ ،
 تصمدل ، ٢٩ ،
 أنيلين - X ، ٤٠٨ ،
 بكان ، ٣٩٩ ،
 بنزينين ، ٤٠٩ ، ٤١٥ ،
 بيتا كول ، ٢٩٧ ،
 حشش سلفاميك ، ٤٠٨ ،
 فريز ، ٤٥٢ ، ٤٥٦ ، ٤٦٢ ،
 فيشر - جيب ، ٤٠٨ ،
 كبريتونينات ، ١٠٣ ،
 كلزين ، ٤٥٧ ،

- كير تياس ، ٣٩٩
 كيوين هيدروبيروكسيد ، ٤٤٨
 لوزن ، ٣٩٩
 فنيل هيدروكسيلين ، ٤٠٨
 شيت ، ٣٩٩
 تنوير ملية البروتينات ، ٥١٩ ، ٥١٥
 تقابل أسيلون ، ٣١٠
 إضافة ، ٣٩
 إضافة حلقيه ، ١٨٧
 ألومان ، ٤٢٧ ، ٤٨٣
 يوتنرر ، ٤٦٩
 تشوجايف ، ٤٤٤
 ثوب ، ٣٢٨
 جاترمان - كوخ ، ٣٠٩
 جاترمان ، ٣٠٩ ، ٤٦٤ ، ٤٨٣
 جوميرج ، ٤٦٤
 ريفورمانسكي ، ٣٣٥
 روبنسون ، ٣٤٧
 كاتيزارو ، ٣١٤ ، ٤٨٨
 كريلين ، ٤٠٣
 كودي - هوس ، ٦٣
 كاتيزارو الخطط ، ٣١٤
 فروند ، ١٧٥
 فريدل - كرافتس ، ٧٢٤ ، ٧٣٠
 هالوفورم ، ٣١٤
 ميكايليكيه ، ٣٢٦
 هسبرج ، ٤٠٤
 ميل - فولارد - زيلينسكي ، ٣٥٩ ، ٥٠٤
 سانه ماير ، ٤٠٩ ، ٤٢٤
 فينيج ، ٣٢٢ ، ٥٠٢
 فورتز ، ٦٣
 ليدر - مالهس ، ٤٥٦
 نوفينجل ، ٣٣٨
 وولف - كينفر ، ٣١٤
 دوتز - أندر ، ١٧٤ ، ١٨٨ ، ٤٦٦ ، ٤٧٧
 مع الاثر لاسين ، ٤٨١
 مع فيورن ، ٤٨٩
 الكبيد الفرافية ، ١٩٩
 تقابل E2 ، يوتوكسيد اليوتسيوم كفاضة ، ١٤٣
 تقابل ذو نوعية فراغية ، ١٠٩
 تقاطعات الاذواج ، ٤٠٩ ، ٤١١ ، ٤٨٨
 تقاطعات الإزلة ، ١٣٥
 تقاطعات الانقسام للمجائس وغير المجائس ، ٣٨
 تقاطعات التحليق ، ٣٤٧
 تقاطعات قطبية ، ٣٨
 تشكك حراري ، ٦٤
 تشكك غير متناسب للأحماض ، ٣١٤
 تقطير بخاري ، ٥٠٥
 تكاثف الفول ، ٣٢٨
 الفول المنعكس ، ٣٥٠
 بركن ، ٣٣٦
 ديكان ، ٣٧٨
 كليزن ، ٣٧٧
 كليزن الخطط ، ٥٠٤ ، ٥٠٢
 تكبير حراري ، ٦٤
 تكوين الاستر ، ٤٧٨
 تناسق ، مركز وسعري ، ٧٥
 تنسيق المستبدلات ، ٢٢٠
 المستبدلات الثلاثية الهزين ، ٢٢٦
 تهجين ، ٢٤
 توكومرية ، ٣٢٤
 كير اينول ، ٣٢٥
 (ث)
 ثابت الاذواج ، ٢٥٥
 بلانك ، ٢٣٩
 التوزيع ، ٥٥٧
 للسند ، ٤٦
 ثاق أكسيد الكربون ، تقاطع مع كلثف جريفلود ، ٣٥٣
 تامين ، ٤٩٥
 تريورز ، ٥٢٧
 ثلاث اثيل - ن - أكسيد ، ٤٢٠
 ١٥٢ - ثلاث يرومو أنيلين ، ٤٦٠ ، ٤٣٤
 ١٥٢ - ثلاث يرومو يثان ،
 أشكال R ، ٨٧ S

- ۶۰۲- ثلاث برومہ بزین ، ۴۰۹
 ۶۰۳- ثلاث برومہ حکسان
 اشکال ۸۷ ، ۸۸ ، ۸۹
 ثلاث حویل آسین ، ۳۹۷
 ثلاث فلورید البورون ، تعلقہ مع الاہیات ، ۴۰۱
 ثلاث فلورید النتروجین ، حزم لزواجہ ، ۳۴
 ثلاث فیل کریہنول ، ۳۸۵
 ثلاث فیل حیطان ، ۴۶۶
 ۳۰۱- ثلاث فیل - ۱- ہیدروکسی - ۲- بروین ۳۴۰
 ثلاث کلورید البورون ، تراکب الرتین ، ۳۶
 ثلاث شیل ایل کریہنول ،
 طیف آرین فتوری المنطیسی ، ۲۸۸
 ثلاث شیل لسیجات لکلیل ، طبعہ ، ۳۹۱
 ۴۰۲- ثلاث شیل - ۲- بختین ، ۹۵
 ۳۰۲- ثلاث شیل بزین ، ۲۳۱
 ۱۰۱- ثلاث شیل سیکلو بروہان ، ۱۷۶
 ۶۰۲- ثلاث تروہینول ، ۴۳۴
 کلیتہ ۴۲۴ ، ۴۲۸ ، ۴۲۸
 ثلاث ایل کیون ، طبعہ ، ۳۴۸
 ۶۰۱- ثلاث ایل نفاظین ، ۴۷۵
 دنون - ثلاث ایل یوریا ، ۲۸۷
 ثلاث ایلین جلیکول ، ۳۰۳
 ۳۰۱- ثلاث اسکیل پلطان ، ۳۸۹
 دنون - ثلاث اسکیل یوریا ، ۳۸۴
 ثلاث الکیل کانسیوم ، ۳۰۹
 ۴۰۱- ثلاث آمینو نفاظین ، ۴۷۲
 ثلاث ایسورویل آئیر ، ۲۷۶
 طبعہ ، ۲۶۶
 ہارا - ۱- ثلاث برومہ ہای فیل ، ۴۶۴
 ۳۰۲- ثلاث برومہ ہیرٹان ، ۱۶۱
 ۱۰۰۹- ثلاث برومہ - ۱۰۰۹- ثلاث ہیدرو اشرلسین ، ۴۷۸
 ۱۰۰۹- ثلاث برومہ - ۱۰۰۹- ثلاث ہیدروہائٹرین ،
 ۴۷۸
 ۵۰۲- ثلاث برومہ ٹیوٹین ، ۴۸۹
 تراکس - ۲۰۱- ثلاث برومہ سیکلو بختین ، ۱۷۶
 ۲۰۱- ثلاث برومہ سیکلو حکسان ، ۱۹۶
 ۲۰۱- ثلاث برومہ - ۲- شیل ہیرٹان ، ۲۸۴
- ۶۰۲- ثلاث برومہ - ۴- شیل ہیرٹان ، ۴۶۰
 ۴۰۲- ثلاث برومہ - ۱- نافٹول ، ۴۷۱
 ۵۰۲- ثلاث برومہ تروہین ، ۴۳۰
 ۴۰۲- ثلاث برومہ تروہین ، ۲۲۸
 ۶۰۲- ثلاث برومہ - ۴- تروہینولین ، ۲۲۸
 تراکس - ۳۰۲- ثلاث برومہ - ۲- حکسین ، ۱۵۱
 ثلاث ہزیل آئیر ، ۳۰۱
 ثلاث - ۵- ہیرٹیل آئیر ، ۲۹۷
 ثلاث - ۵- ہیرٹیل آسین ، ۴۲۸
 ثلاث ٹیوکر ہیرٹان ، ۴۴۰
 ثلاث سیکلوہیکل کیون ، ۴۱۱
 ثلاث سیکلو حککیل کیون ، ۴۱۲
 ثلاث فاییل آئیر ، ۳۰۱
 ۲۰۱- ثلاث فاییل سیکلو ہیرٹان ، ۱۷۴
 ۲۰۲- ثلاث فلورو بروہان ،
 طیف الرتین فتوری المنطیسی ، ۲۵۴
 ۱۰۱- ثلاث فلورو سیکلو حکسان ، ۳۱۹
 ثلاث فیل آئیر ، ۳۰۱
 ۱۰۱- ثلاث فیل لیٹانول ، ۳۴۲
 ۳۰۲- ثلاث فیل - ۲- ہیرٹان دایرول ، ۲۹۴
 ۳۰۳- ثلاث فیل - ۲- ہیرٹانول ، ۲۹۷
 ۴۰۲- ثلاث فیل - ۲- ہیرٹانول ، ۴۲۹
 ۲۰۱- ثلاث فیل سیانو آئین ، ۴۳۷
 ثلاث فیل ٹولین ، ۴۳۷
 ۵۰۱- ثلاث فیل - ۴- کیو - ۴۰۱- ہیرٹانولین ، ۳۳۷
 ۵۰۱- ثلاث فیل - ۴- کیو - ۳- بختین ، ۳۱۲
 ۳۰۱- ثلاث فیل - ۱- کیو - ۳- سیانو بروہان ، ۳۴۰
 ثلاث فیل حیطان ، ۴۶۶
 ۴۰۴- ثلاث فیل - ۳- حکسانول ، ۳۴۲
 ۴۰۲- ثلاث فیل - ۳- ہیدروکسی ہیرٹانول ، ۳۲۹
 ثلاث فیل یوریا ، التعلقہ ، ۴۰۴
 ثلاث کیریتیمات ، ۴۴۰
 تراکس - ۱۰۱- ثلاث کلورو - ۲- ایل - ۳ - ۵ -
 برویل - سیکلو بروہان ، ۱۹۵
 ثلاث کلورو ایل بزینات ، ۴۱۵
 ۱۰۱- ثلاث کلورو لہٹان ،
 طیف الرتین فتوری المنطیسی ، ۲۵۴
 ۲۰۲- ثلاث کلورو ہای فیل ، ۴۱۵

- ثنائى كلورو بروبانات ،
 طيف الرين القوي للمغليسي ، ٢٦٤
 ٢٠١ - ثنائى كلورو بختان ، ١٢٠
 بارا - ثنائى كلورو بنزين ، ٤٢٧
 ٢٠٢ - ثنائى كلورو بيوتان ،
 أشكال R ، S ، ٨٤
 ١٠١ - ثنائى كلورو سيكلو اوكتان ، ٣٢٢
 ١٠١ - ثنائى كلورو سيكلو بختان ، ٣١٩
 ٤٥ - ثنائى (كلورو ميثيل) باى فثيل ، ٤٦٤
 ١٠١ - ثنائى كلورو - ٢ - ميثيل - سيكلو بروبان ، ١٧٥
 ثنائى كلورو ميثان ، حزم ايزومر ، ٣٥
 ثنائى كلوريد ايسوبوتيل ، ٣٦٥
 ثنائى كبريتيرازين ، ٥٠٨
 ثنائى ميثيل اثيل ائين ، ٤١٢
 ثنائى ميثيل انتراسينبات ، ٤٧٩
 ن - ثنائى ميثيل ايلين ، ٣٩٧
 بارا - ثنائى ميثيل باى فثيل ، ٤٦٤ ، ٤٨٣
 ٢٠٢ - ثنائى ميثيل - ٣ - برومو هكسان ، ٨٢
 ٤٢ - ثنائى ميثيل بختان ، ٣٣٤
 ٤٢ - ثنائى ميثيل - ٣ - بنتانول ، ٢٨١
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل بيروك ، ٤٨٦
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل بيوتان ،
 الاشكال القيرالفة ، ٩٢
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل - ٢ - بنتانول ، ٢٨٢
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل - ٢ - بيوتانول ، ٢٨٢
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل - ١ - بيوتين ، ٣٩٠
 ٤٠١ - ثنائى ميثيل - ٥٠٢ - ثنائى برومو بنزين ، ٤٢٤
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل - ٣٠٢ - ثنائى فثيل بيوتان ، ٢٢٢
 ٣٠٢ - ثنائى ميثيل ثيوفين ، ٤٨٦ ، ٤٩٠
 ثنائى ميثيل سلفوكسيد ، ١٤٢
 اكسيد الهاليدات ، ٣٠٨
 ١٠١ - ثنائى ميثيل سيكلو بروبان ، ١٧٢
 ثنائى ميثيل سيكلو هكسان ،
 الاشكال القيرالفة ، ١٨٢
 ثنائى ميثيل فثيل كبريتول ، ٢٧٣ ، ٢٧٣
 ٤٢ - ثنائى ميثيل فيوران ، ٤٨٦
 ٢٠٢ - ثنائى ميثيل - ٤ - ثرو - ٤ - امينو ثرو بنزين ،
 ٤١٧
- ٤٠٢ - ثنائى ميثيل - ٣ - هكسين ، ٩٥
 ن - ثنائى ميثيل هيدروكسيلين ، ٤٠٦
 ٤٠٢ - ثنائى ثرو ايلين ، ٤٣٠
 بارا - ثنائى ثرو بنزين ، ٤١٠
 ٤٠٢ - ثنائى ثرو بيروك ، ٤٨٩
 ثنائى ثرو غلورو بنزين (DNFB) ، ٥١٠ ، ٥١٢ ، ٥١٩
 بارا - ثنائى ثرو فثيل ثنائى كبريتيد ، ٤٢٣
 ثنائى ثرو نقتالين ، ٤٧٠ ، ٤٧٢
 ثنائى هاليدات ، ٣٢٠
 مجلورة ونوآية ، ١٤٨
 ١٠٠٩ - ثنائى هيدرو انتراسين ، ٤٧٧
 ١٠٠٩ - ثنائى هيدرو ثينانثرين ، ٤٧٧
 ٢٠١ - ثنائى هيدرو كينولين ، ٤٩٧
 ١٠٠٩ - ثنائى هيدروكسي انتراسين ، ٤٧٧
 ٣٠٢ - ثنائى هيدروكسي بروبانال ، ٣٢١
 ٥٠١ - ثنائى هيدروكسي بختان ، ٣٨١
 ٤٠٢ - ثنائى هيدروكسي بنزلفيد ، ٣٠٨
 ٢٠١ - ثنائى هيدروكسي بيوتان ، ١٢٠
 ١٠١ - ثنائى هيدرو ايلان ، ١٦٦
 ٤٠٢ - ثنائى هيدرو بختان ،
 أشكال R ، S ، ٨٧
 ثيواثيرات ، ٤٤٠
 ثيولين ، اروماتيه ، ٤٨٥
 ثيوفينول ، ٤٢٧
 ثيوكينات ، تحللها بالميدوجين ، ٢٢٢
 ثيوريديا ، ٤٠٣ ، ٤٤١
 (ج)
 جبرينارد ، تقاطع مع O₂ ، ٢٥٣
 تحليل الكحولات ، ٢٧٢
 تحليل الكبريتات ، ٣١١
 ايزينات ، أشكالها ، ٢٥ ، ٢٣
 جزيئة القاطعات ، ٤٧
 جلايكوز ، ٢٨٨
 جليسين ، ٣٦٢ ، ٤١٤
 جليكوزيدوات ، ١٤٤
 جليكوزيدوات ، ٢٥٠
 جليكوزيدول ، ٢٢٢ ، ٢٢٣
 جليوسولين ، ١٤٤

- جلوتاريمه ، ٣٧٦ •
جلوكوير انوز ، أشكاته القرافية ، ٥٣١ •
جلوكوز - القابوينا ، ٢٥٠ •
تكوين الايسرل ، ٢٥٠ •
ألتاتويراته ، ٥٤٢ •
الكيمياء القرافية ، ٢٧ •
جلوسر الجيد ، ٨٧ ، ٢٦ •
جلوسروز ، ٢٦ •
جلوسرول ، ٢٨٤ •
جلوسريدات ، ٣٧٤ •
جلوسكرلات ، ٢٧٩ ، ٢٩٤ •
من الاكسينات ، ١١٠ •
كسر ها ، ٢٩٥ •
كسر ها بقوق اليرادات ، ٣٠٢ •
تخصير ها بواسطة حمض يروكسي فورميك ، ١١٠ •
جوانين ، ٩٩٦ •
جوش ،
أشكال فراخية ، ٨٥ •
تأثير متبادل ، ١٨٧ •
جلولوز ، ٥٣٠ •
- (ح)
حالة انقذالية ٤٦
البريد ومقارنتها بالكلور ٦٦٤
١٣٠ ، S_{H2} ، S_{H1} •
حسابات الاستخلاص ، ٥٥٦ •
حسابات التقطير ، ٥٥٤ •
حسابات الحصىلة ، ١٥١ •
حصىلة مشربة ، ٥٥١ •
حصىلة نظرية ، ٥٥١ •
حل الألتاتويرات ، ٧٥ ، ٧٧ •
حزرون ألفا ، ١٥٠ •
حظفات غير متجانسة ، ٤٨٦ •
حلقة أروماتية ، اسيلها ، ٣١٠ •
حمض ٢ - أنيل يوراتوفيك ، ٣٥٤ •
حمض ٢ - أنيل ١ - نقتالين سلفونيك ، ٤٧٣ •
حمض أدبيك ، ٤٩٩ •
حمض أسيتيل ساليسيليك ، ٥٥٦ •
حمض اللاريك ، ٥٧٨ •
- حمض ٤ - أيل - ٤ - (٢-نقتيل) باريتيوريك ، ٣٨٨٠ •
حمض أيسر اسيتيك ، ٣٦٢ ، ٤١٤ •
حمض بارا - اسير - نزلوك ، ٤١٥ •
حمض ٤ - اسير - ١ - نقتالين سلفونيك ، ٤٧٣ ، ٤٨٢ •
حمض ٦ - اسير - حكسانوك ، ٤٢٠ •
حمض ٢،١ إيثان ثنائي كريبو كسيليك ، ٣٥٤ •
حمض ايسونيكوتينيك ، ٤٨٥ •
حمض باريتيوريك ، ٣٨٢ •
حمض برويان ، دايسوك ، ٣٦٠ •
حمض بروبانوك ، ٣٧٣ •
حمض بروبان هيدرو جزاميك ، ٣٧٣ •
حمض بروبيونيك ، ٣٨٢ •
حمض ميتا - بروميونين سلفونيك ، ٢٢٧ •
حمض نيلين سلفونيك ، ٤٣٥ ، ٤٣٦ •
حمض بكميك ، ٤٤٩ •
حمض نزلوك ، ٢١٢ •
حمض ٢ - نزلوك بروبانوك ، ٣٨٥ •
حمض ٢ - نزلوك - ٣ - نيل بروبانوك ، ٣٨٦ •
حمض ٢ - نيلول سلفونيك ، ٤٨٨ •
حمض ٢ - نيليل اسيتيك ، ٥٠١ •
حمض ٤ - نيليل اسيتيك ، ٤٩٥ •
حمض ٣ - نيليل سلفونيك ، ٤٩٢ •
حمض ٣ - نيلين كريبو كسيليك ، ٤٩٥ •
حمض نيلالوك ، ٣٥١ •
حمض القبا - بيكولينيك ، ٤٩٢ •
حمض يوراتان - ٢ - كريبو كسيليك ، ٣٨٨ •
حمض يوراتوفيك ، ٣٨٦ •
حمض ٢ - يورونوك ، ٣٦٤ •
حمض ثلاثي ميثيل اسيجك ، ٣٥٤ •
حمض ثنائي أنيل باريتيوريك ، ٣٨٣ •
حمض ٢،٢ - ثنائي ميثيل بروبانوك ، ٣٥٣ •
حمض ٤،٢ - ثنائي ميثيل يكتانوك ، ٣٨٧ •
حمض ٢،٢ - ثنائي ميثيل نيلين سلفونيك ، ٤٣٨ •
حمض ٤،٢ - ثنائي نزلوك نيل - ٢،٢ ثنائي كريبو كسيليك ، ٤٨٣ •
حمض ثيورين - ٢ - سلفونيك ، ٤٣٨ •
حمض جلاكتريك ، ٥٢٨ •
حمض جلاكتريك ، ٥٢١ •

- [illegible]

- ذوات هيدروجين متكافئة ، ٥٨
ذوات مختلفة ، ٤٨٤
- (ر)
رابطة باي ، ٧١
رابطة ، رأسية ، ١٢٨
تفككها ، ٤٣
ثلاثية ، ٢٣
الطاقة والحرارة ، ١٦٨
استوائية ، ١٨١
هيدروجينية ، ٢٨
باي ، ٢١
قطبيتها ، ٢٧
سحبها ، ٢١
استخدامها ، ٢٤٣
ثلاثية ، ٢٣
رابطة قطبية ، ٢٧
رابطة لا قطبية ، ٢٧
رابطة هيدروجينية في الأيونات ، ٢٩
أثرها على زوجة الفليان ، ٣٠٨
في الفينولات ، ٤٤٦
رابع أميل الفرماس ، ٧٢
رائحة نباتات - فينول - فورمالدهيد ، ٤٥٦
دايميد ، ٥٢٨
رلوايط رأسية واستوائية ، ١٨١
وترو البترول ، ٣٥٠
رقم الأكسدة ، ٢٧ ، ٣٦
دئين ، ٢٩
مادة ، ٣٠
هجين ، ٣٠ ، ٣٢
تراكيب ، ٣٦
تراكيب حفص فورميك ، ٣٧
تراكيب كلوريد ثنائي ، ٣٧
مغبرول ، ٥٢٩
مغبروسينول ، ٥٤٤٩
- (ز)
زائحات ، ٤٤٤ ، ٤٤١
زليلوز ، ٥٣٠
زليلينات ، ٢٠٩
- (د)
داينيات متراكمة ، ١٥٢
داينيات مزدوجة ، ١٥٢
ثباتها ، ١٦٨
داينيات (انظر الكادايينات)
المزدوجة وللنزلة ، ١٦٨
داينيات منزلة ، ١٥٢
داينيتريجات ، ١٧٤
د.د.ت ، ٥٤٨٣
درجات الفليان ، الكحوليات والألدهيدات ، ٣٠٨
تأثير رابطة الهيدروجين عليها ، ٣٠٨
دهون ، ٣٧٤
هيدروجيل أمين ، ٥٣٩٨
هيدروجيل ترائي هيدريل أمين ، ٥٣٩٨
هوران معادل ، ٥٢٥
هوران نومي ، ٧٦
ديازالينا ثريينات ، ٥٤٩٨
ديازوميثان ، في تخليق الأثير ، ٢٩٠
في تخليق استرات الخيل ، ٣٧٤
تراكيب الفلين ، ٣٦
هيدروميرمات ، ٧٥
دي أوكس جلوكوز ، ٥٤١
ديكاهيدروفلطالين ، أيسومرته ، ٤٨١
ديكالين ، ٥٤٦٩
أشكاله الفراغية ، ١٩٨
أيسومرته ، ٤٨١
ديرة ، الألكانات ، ١١١
الألكانات ، ١٥٠
الإثيلين ، ١٨٧
ديبيرول ، ٤٩٩
ديتيريو الكانات ، ٥٧٢ ، ٥١١١
ديتيريو بنزين ، ٥٤١٨
ديوكسان ، ٥٣٠٣
ديوتيريوم ، طيف الكتلة تحت الحمراء ، ٢٥٤
تبادل ، ١٧٧
تبادل في مركبات الكبريتيل ، ٣٢٧
تبادل مع هيدروجين - الكا - ٣٢٤
(ذ)
ذوات الهيدروجين ، ثباتها ، ٢١ ، ١١٦ ، ٢٤٨

- بارا - زابلين ، طيف الرنين النووي
المنطقي ، ٢٦٢
زليقة الفينولات ، ٤٥٥
زفوراين ، ٥٠٤
زيت الفونترجرين ، ٤٥٦
زيتوت ، ٢٧٤
- (س)
- سالية كبريتية ، ٢٧
سالييلات شيل ، ٤٥٦
سليبا ، ٢٦١
سليجزيين ، ٤٩٦
سليجزيين ، ٢٢٩
الستر ، في طيف الرنين النووي للمنطقي ، ٢٤٨
٤ - ستيبازول ، ٤٩٥
سطين ، طيفه في الأشعة فوق البنفسجية ، ٢٤١
سكر مصقول ، ٥٢٨
سكروز ، تقاطعه ، ٥٢٨
تركيبه ، ٥٢٧
سكرات ، أساسية ، ٥٢١
ثنائية ، ٥٢٥
سلفاناميد ، ٤١٢
سلفنة ، الأيسويوتامين ، ١٠٨
الفينولات ، ٤٥٥
سلفوكسيدات ، ٤٤٠
سلفونات ، ٤٤٠
سودوز ، ٥٢٤
سوريك الحديد ، ٣٢٢
سيانوألمة ، ٣٤٠
- ٢ - (٢ - سيانواتيل) سيكلوهكسانون ، ٣٤٠
- ٤ - سيانوسيكلوهكسين ، ١٩٥
٢ - سيانوفثالين ، ٤٧١
سيانوهيدرين ، تكويره ، ٣١٧
سيكلو أوكساناين ، ١٧٥
سيكلو كسان ، ١٧٦
سيكلو أوكسانون ، ٣٢٢
سيكلو أوكسين ، ٣٢٢
سيكلوبروبان ، توتر الحلقية ، ١٧٩
٢ - سيكلوبروبيل بيريدين ، ٥٠٢
- سيكلوبنتان ، ١٧٦
٢ - سيكلوبنتان دايلول
طيفه في الأشعة تحت الحمراء ، ٢٧٠
٣ - سيكلوبنتاين ، ١٧٤
سيكلوبنتين ، ١٧٦
سيكلوبيوتيل ميثانول ، نزع الماء ، ٢٠٠
سيكلوبيوتيل ميثانول كيتون ، ٢٨٩
٣ - سيكلوهكسانون - سيكلوهكسانول ، ٢٠١
مقارنته باليزين ، ٢٠١
سيكلوهكسا - ٤،٢ - داين - ١ - لون ، ٢٢٦
٣ - سيكلوهكساداين ، ١٧٥
سيكلوهكسان ، ١٧٤
ترانس - ٢ - سيكلوهكسان دايلول ، ١٩٦
سيكلوهكسانون ، ٣١٢
سيكلوهكسيل أثير ، ٢٩١
سيكلوهكسيل أمين ، ٣٩٧
سيكلوهكسيل ثنائي ميثيل أمين ، ٤٢٠
سيكلوهكسيل فثيل كيتون ، ٣١٠
سيكلوهكسيل كرينول ، ٢٨١
سيكلوهكسيل ميثيل أثير ، ٣٠١
سيكونال ، ٣٨٨
سيلوبوز ، تركيبة ، ٥٢٦
سيسى كاربازيد ، تقاطعه مع الكريونيل ، ٣١٧
سينالدهيد ، ٣١٥
سين وائي لوكريجات ، ٣١٩
- (ش)
- شحنة وضعية ، ١٨ ، ٣٠
شدة القدم في طيف الرنين
النووي للمنطقي ، ٢٥١
- شق
- شيرة ، ١٥٧
شفاطت ، ٣٨
شق الأليل ، ١٥٧
شق طليق ، الإضافة ، ١١٢
الإستبدال ، ٢٢٨
الإستبدال في الأثيرات ، ٢٩٢
شكل أريتر ، ٨٧ ، ٩١ ، ٢٨٠
شكل راسمي ، ٧٥

الحل إلى أنالتيوهرات ٧٧

شكل الزورق للمصري الفراني ، ١٩٤

شكل سكيو الفراني ، ٨٦

شكل المرنح الفراني ، ٥٩

شكل فراني خضوف ، ٥٩ ، ٨٥

شكل فراني مضاد ، ٨٥

(ص)

صابون ، ٣٧٤

صوديوم بارا - كريسوكسيد ، ٤٥٩

صوديوم بنزين سلفونات ، ٤٣٨

صوديوم هيدروكسيد ، ٢٧٤

صوديوم بيروكسي بنولات ، ٣٧٣

صوديوم فينولات ، ٤٣٨

صينة أولية ، ٥٤٤ ، ٥٥٨

صمغ مكثفة ١٤

أولية ، ٥٤٤

لوس ، ١٤

إسقاط تودمان ، ١٣

تركيبة ، ١٣

هيكلية ، ٧١

إسقاط القوة ، ١٣

(غ)

شعط بخاري السحابيل ، ٥٦١

(ط)

طاقة ، ٤٢

تفكك الرباطة ، ٤٣

الأشكال الفرانية ، ٥٩

الزئبق ، ٣٠

طاقة لتفكك ، ٤٣

طاقة التنشيط ، ٤٦

طاقة حررة ، ٤٢

طريقة آزا للألبيات ، ٢٩٤

طريقة دار ، ٤٤٧

طريقة زيميلر ، ١٧٨

طريقة سالتير ، ٥١٠

طريقة فان سلايك ، ٥٠٨

طريقة كاليبي - نيشر ، ٥٢٤

طريقة كربونيكوس ، ٥١٣ ، ٥١٨

طريقة D ، L لهيئة ، ٨٢

تولوسايد ، ٤٣٧

بارا - تولوسايد ، ٣٩٧ ، ٤٣٠

بارا - توليل بنزيل أثير ، ٤٥٩

بارا - توليوتريل ، طيف الأشعة

تحت الحمراء ، ٢٤٦

طيف الأشعة فوق البنفسجية ، ٢٤٠

طيف الرنين القوي للمنتسلي ، ٢٤٦

شدة القسم ، ٢٥١

مواضع القسم (جنول) ، ٢٥٠

طيف الكتلة ، ٢٥٦

طيف مرئي ، ٢٤٠

(ح)

معد عرجي ، ٢٣٩

علم الكشع ، ٩٥

مدينة السكريات ، ٥٢٠ ، ٥٣٨

مزم الازدواج ، ٢٧ ، ٣٤ ، ٩٣

طومات Z ، ٩٧

طومات R ، S ، ١٢٣

(خ)

غاز المسترد (الحزول) ، ٤٤٣

(ف)

فاليراميد ، ٣٥٩

دليا - فاليرولاكون ، ٣٦٥ ، ٣٨٢

فالين ، ٥١٨

٢ - فاليل بيريلين ، ٥٠٢

٤ - فاليل سيكلو مكيين ، ١٧٦

فتاليد ، ٣٧٦

فركتيور أوتوز ، تركيه ، ٥٣٤

فركتوز - ١٦١ - ثنائي فوسفات ،

تقسما ، ٣٥٠

فركتوز هيدراتوز ، تركيه ، ٥٣٣

القمامية ، البضوية ، ومفاربها

بنير البضوية ، ١٥

بارا - فلورودولوين ، ٤٣٦

- فنتول ، ٢٨٩
 ١- فنتيجين ، ٤٦٠
 ٢- فنتيل آزورول ، ٤٨٨
 ١- فنتيل آزو-٢- فانتول ، ٤٧٢
 ٤- فنتيل آزو-١- فانتول ، ٤٧٢
 فنتيل الآئين ، ٥١٧
 ١- فنتيل برويان ، ٣٨٥
 ١- فنتيل برويانول ، ٢٨١
 ١- فنتيل-٢- برويانول ، ٢٨١
 ١- فنتيل-١- بروين ، ٢٨٢
 ٣- فنتيل-٢- بروينال ، ٣٢١
 ١- فنتيل-١- (باراسبروفنتيل)-١- برويانول ، ٣٤٥
 فنتيل بنزين سلفونات ، ٤٣٦
 ن- فنتيل بنزين سلفوناميد ، ٤٣٦
 ٢- فنتيل-٢- بيوتانول ، ٢٨١
 ١- فنتيل-٢-٢- ثنائي برومو-١- برويانول ، ٢٢٦
 ١- فنتيل-٢-٢- ثنائي برومو-٣- كلورو برويان ، ٣١٥
 فنتيل ٢-٢- ثنائي كلورو فنتيل كيون ، ٣١٢
 فنتيل-٢- فنتيل كيون ، ٤٩٠
 فنتيل سانيه ٣٨٧
 ٣- فنتيل-٢- كلورو-١- بروين ، ٨٢
 ١- فنتيل-٣- كيونان ، ٣١٢
 ١- فنتيل-٢- كيو-١- يوتين ، ٣٣١
 ٢- فنتيل كيونلين ، ٤٩٨
 ١- فنتيل-٢- فنتيل-٢- برويانول ، ٢٨١
 ٢- (ن- فنتيل) فنتيلامين ، ٤٧١
 ٥- فنتيل-٥- نوتانول ، ٥٥٨
 فنتيل هيرازين ،
 فنتيل مع مركبات الكريوتيل ، ٣١٧
 فنتيل ، ١٠٩
 فورغورال ، ٤٨٥
 فورماميد ، ٥٥٨
 ٢- فورميل يريول ، ٤٨٨
 فورجين ، ٣٨٢
 فوق الاكسوج ، ٢٢٠
 فوق الاكسيد من الاثيرات ، ٢٩٤
 فبروين ، ٥١٤
 ١٠٩- فنتانراكيون ، ٤٧٧
- فنتانرين ، ٤٧٦
 فنتول ، ٢٠٩
 فنتولات ، ٤٤٧
 حبسبها ، ٤٥٠
 لوتياح Fe^{3+} ، ٤٥٨
 رابطها الهيدروجينية ، ٤٤٦
 التسمية ، ٤٤٦
 تقاطعاتها ، ٤٥٠
 طيفها ، ٤٥٨
 فنتول سلفون فنتالين ، ٤٦٦
 فنتول فنتالين ، ٣٧٦
 فنتول- فورمالدهيد ، راتنجيات ، ٤٥٦
 فيوران ، حمضه ، ٤٨٥
 فيورانول ، ٥٢١
 فيوروات البورتسيوم ، ٤٨٨
- (ج)
 قاعدة الايسوبرين ، ١٩١
 قاعدة ايثانويات ١٧ ، ٣٠
 قانون راولت ، ٤٨
 قاعدة سايفز ، ١٥٠
 قاعدة كاهن- انجولد- بريوج ، ٧٨
 قاعدة لويس- لانجوير القانيات ، ١٧
 قاعدة هركل ، ٢٠٥ ، ٢١٤
 في الانظمة مكثفة الحلقات ، ٤٦٣
 قاعدة هوند ، ٢١
 قاعدة ماركونيكوف ، ١٠٧
 قاعدة الحيرة ، ٢٩٧
 قواعد شيف ،
 قواعد دودورد- هوفان ، ١٨٧
 قوة الاحساس ، ٥٦
 قوة الاحساس والتقواط ، ٥٦
 قوة التماسكة ، ٥٧
 قوى ، بين جزيئية ، ٢٨
 نشئت ، ٢٨
 فان هوفال ، ٢٨
- (د)
 دانيكول ، ٤٤٩
 دلفن تولان ، ٣١٢

- كابرول لاکھم ، ٤٢٠ •
 دلتا - كابرول لاکھون ، ٤٩٩ •
 كبريتات ايسوريويل الميروجينيه ، ٢٧٦ •
 كبريتات الكيل وثاني الكيل ، ٤٤١ •
 كبريتات يورينيوم ، ٤٩٣ •
 كحول الاليل ، ٢٨٤ •
 كحولات ، ٢٧٧ •
 اشكالها القرائيه ، ٢٨٦ •
 تبادل الميروجينيه ، ٢٧٧ •
 بالاكسيد الميروجينيه ، ٢٧١ •
 النسيه ، ٢٩٩ •
 الاكسدة ، ٣٥٣ •
 بالاكسيد القرائيه - ايزاقه القرائيه ، ٢٧١ •
 تفاعلاتها ، ٢٧٥ ، ٢١٩ •
 كحول ايسوريويل ، نزع الماء منه ، ١٠١ •
 كحول ايسوريويل ، طيف الرنين النوى
 المغناطيس ، ٢٨٦ •
 كحول بنزيل ، ٢٨٠ •
 كحول - يوريثيل ، ٣٤٢ •
 كحول يوريثيل ثلاثي ، ٢٨٠ • ٢٨٤ •
 كحول تريثيل ، تفاعلاته ، ٢٢٤ •
 كحول ثنائي الامين ، ٣٢٨ •
 كحول نوربوريل ، ٤٨٨ •
 كحول بارا - شيل بنزيل ، ٤٢٧ •
 كحول حلق ، ٢٨٨ •
 كحول لورنو - ميروكسي بنزيل ، ٤٥٧ •
 كحول نيويثيل ، نزع الماء منه ، ١٠٣ •
 كسر الاثيرات بواسطه HI ، ٢٩٢ •
 كسر الجليكولات ، ٢٩٥ •
 كسر الجليكولات فوق الودات ، ٢٩٥ ، ٣٠٢ •
 كسر مركبات آزو ، ٤١٢ •
 كبريتات ، ٣٨ ، ٥٢ •
 كبريتات لثيل ، ٣٨ ، ٥٢ •
 تسلسلها ، ١٠٢ •
 كربون لوكس ولفامي وثاني ، ٦١ •
 كربون ديامي ، ٦١ •
 كربونات لثيل ، ٣٨٧ •
 ٢ - كربوكسي بيوتان ، ٣٨٧ •
 كربونيات والكنيات ، اتمييز بينها ، ٣٤١ •
 كورينول ، ٣٠٣ •
 ٢ - كورينوكسي سيكلو هيكسانون ، ٣٧٨ •
 كورينيات ، ٣٩ ، ٥٢ •
 كورينول ، النسيه ، ٢٦٩ •
 كروتونالدهيد ، ٣٢٢ •
 كرومو بيوتينات ، ٥١٤ •
 كروزول ، ٤٤٦ •
 كلورة الميروجينيات ، ١٢٧ •
 ١ - كلورو - ٢ - اثيل نفاثين ، ٤٧٣ •
 كلورة ايمينيانات الاحاديه (انظر أحادي كلورو
 ايمينيانات)
 ٢ - كلورو - ٣ - برومبيوتان
 أشكال R ، S ، ٨٣ •
 ٢ - كلورو بنتان ، ١٢٠ •
 بارا - كلورو بنزال كلوريد ، ٤٣٠ •
 بارا - كلورو بنزالدهيد ، ٣١٤ •
 ميتا - كلورو بنزو ثلاثي كلوريد ، ٤٣٠ •
 ٢ - كلورو بيوتان ، كلورته ، ٨٩ •
 ايزاقه خالد الميروجينيه ، ١٤٠ •
 (R) ، - ، (S) ٢ - كلورو بيوتان ، ٨٩ •
 ١ - كلورو - ٣ - ثنائي بروم بيوتان
 أشكال R ، S ، ٨٧ •
 ٢ - كلورو - ١ - ثنائي ميثوكسي بنزين ، ٤٦١ •
 كلورو - ٤ - ثنائي شيل بنتانات ،
 طيف الرنين النوى المغناطيس ، ٢٦٥ •
 بارا - كلورو ستايرين ، ١٥٢ •
 سي - ٢ - كلورو سيكلو هيكسانول ،
 ايسومراته القسويه ، ١٨٤ •
 ميتا - كلورو طولوين ، ٤٠٩ •
 لورنو - كلورو طولوين ، ٤٠٩ •
 كلورو فورم ، حزم اذواج ، ١٥٥ •
 بارا - كلورو شيل كورينول ، ٢٧٢ •
 كلورو شيل ، ٥١٤ •
 بارا - كلورو فينول ، ٤٤٩ •
 ٣ - كلورو - ٤ - شيل فينول ، ٤٤٩ •
 لورنو - كلورو شيل فينول ، ٤٥٧ •
 كلورو شرو بنزين ، ٢٢٥ ، ٤٢٤ •

- ١- كلودو هكسين ، ٢٥٩
كلوديدات أسيل ، تقاضاتها ، ٣٦٩
انجرا الى الامم المتحدة ، ٣٠٩
كلوديه بنزين سلفونيل ، ٤٢٨
كلوديه فانيل ، تركيب الرين ، ٣٧
كويبيرون ، ٤٦٠
كويتون أحادي الأوكريم ، ٤٥٤
كويونفات ، ٤٥٤
كيتالات ، ٤٣٩
يكا - كير استرات ، ٣٧٧
كيرزات ، ٥٧٠
كيتونات ، ٣٦٨
الكتسية ، ٢٠٧
أكسيتها ، ٣١٣
تخصير ما بالغرنيارد ، ٣١١
تقاضاتها ، ٣١٣
كير اتين ، ٢٩٨
كير آل ، مركز ، ٧٦
الأمم المتحدة ، ٧٥
الكير اية ، ٧٧
كيتاتيكية التفاضل ، ٤٥
كيتولين ، ٤٩٦
كيباد فراغة ، لفاضل ديلز - ألدر ، ١٩٦
فيلوكوز ، ٥٢٦
كوبمين ، ٢٢٩ ، ٤٤٧
- (ل)
- لغا - لاكلام ، ٥٠٧
دلغا - لاكلام ، ٥٠٨
لاكلامات ، ٣٨١
لاكوز ، تركيه ، ٥٣٦
لاكونات ، ٣٨١ ، ٣٦٥
لامركية الإلكترونيات ، ٣٠ ، ٥٠
ليوبروتينات ، ١٤٤
ليكسوز ، ٥٢٨
لوسين ، ٥٠٤
- (م)
- مانوز ، تركيه ، ٥٢٥
- ماتوير انوز ، لشكاه للفرانية ، ٥٣٣
مانوز ، ٥٢٩
تقاضاتها ، ٥٤٠
مبدأ الامتلاكية الميكروسكوبية ، ١٠٧ ، ٤٣٥
مبدأ لبناء التصاحي ، ٢٠
مبدأ باول للاستثناء ، ٢٠
مبدأ القمالية - الاغصارية ، ٦٥
مبدأ جاسود ، ٢٧٠
ميروبات ، ٣٨٢
متراب للفضة والشادر ، ٣١٣
متسلسلة متقاربة ، ١٢
مخط ، ٤٦
مخيل أثيل امين ، ٣٩٧ ، ٤١٣
سس - ١ - مخط - ٢ - أثيل بروبان ، ١٩٥
مخيل أثيل كيرن ، ٣٨٧
١ - مخط - ٤ - أثيل - ٦ - ميوكسي نفتالين ، ٤٧٥
١ - مخط - ٧ - أثيل نفتالين ، ٤٧٥
٤ - مخط - ٥ - أثيل - ٥ - ميين - ٣ - لرن ، ٣٣٠
٤ - مخط - ٥ - أثيل - ٥ - ميروكسي - ٣ - مياتون ، ٣٣٠
٤ - (ن - مخط - اسير) ميان ، ٤٢٠
٩ - مخط اثراسين ، ٤٧٩
لورنو - مخط انيسول ، ٤٣٩
مخيل ايسوبروبيل كيرن ، ٢٩٧
٢ - مخط بروبانال ، ٣١٤
ن - مخط بروباناميد ، ٣٧٣
٦ - مخط - ٨ - برومو كيتولين ، ٤٩٧
١ - مخط - ٤ - برومو نفتالين ، ٤٧٢
٢ - مخط بنتان ، ٧٠ ، ٣٢١ ، ٣٢٤
٢ - مخط - ٢ - بنتانال ، ٣٢٨
٢ - مخط - ٤ - بنتان دايول ، ٣٤٢
٢ - مخط - ١ - بنتانول ، ٣٣١
٣ - مخط - ٣ - بنتانول ، ٨٢
٣ - مخط - ٢ - بنتانول ، ٣٨٧
١ - مخط - ٢ - بنتين - ١ - لول ، ٣٣١
٤ - مخط - ١ - بنتين ، ١٧٠
بلا - مخط - بناليد ، ٣١٣
مخيل بيريدينات ، محسبها ، ٤٩٤

- جسوة بجلة ، ٥١٤
جسوة بنهيد ريل ، ٢٠٩
جسوة ترييل ، ٢٠٩
جسوة كريبويل ، التفاعل والحصول ، ٢٢٢
جسوة وطنية ، ١٣
مركبات أروماتية ، تسميتها ، ٢٠٩
مركبات أوليل ليشوم ، ٤٢٧
مركبات آزو ، ٤٠٩
كسرعا ، ٤١١
مركبات ثنائية الحلقة ، ١٧٠
تفاعلات S_N2 ، S_N1 ، ١١١
مركبات حلقة اليغاية ، ١٧٤
سس وترائس ، ١٧٠
التسمية ، ١٧٠
مركبات ديوتيريوم ، ٢٤٦
مركبات الكرونييل ،
الإضافة التبادلية ، ٣١٥
إستزلا ، ٢٧٤ ، ٢٩٢
لقا ، بيتا غير المشبعة ، ٢٢٩
مركبات مرققة ، ٢٤٥
مركبات هيدرازو ، ٤٠٩
مركبات بيتا-هيدروكسي - كرونييل ،
نزع الماء منها ، ٢٢٦
مركباتات ، ٤٣٩
مركز تناسق ، ٧٥
مركز كيرال ، ٧٦
مساحد الأتزم ، ٤٤٤
مستوى التناسق ، ٧٥
مسجلين ، ٢٠٩
طيف الرنين النووي المغناطيسي ، ٢٦٢
مشاركة الجسوة الجارية ، ٢٩٢
مشتقات الأسبان ، تفاعل المال ، ٣١٨
مضاد الأروماتية ، ٢٠٧
مضاد لوزيت البرييل ، ٤٤٢
معدلات حدية ، حلولا ، ٥٥٣
معدلة الأحاسيس الكرونيكية ، ٣٦٠ ، ٥٥٢
معدلة الأحاسيس ، ٥٥٣
معدل التفاعل ، ٤٦
محل بيغالات ، طينها ، ٣٩١
٢-محل - ٣،١- يوتاديين ، بلمرته ، ١٧٣
٢-محل يوتان ، أشكاله الفراغية ، ٩٧
٢-محل - ١- يوتاتيل ، ٢٨٢
٢-محل - ٢- يوتاتول ، ٢٧١
٣-محل - ١- يوتاتول ، ٢٧١
٣-محل - ٢- يوتاتول ، ٢٧١
٣-محل - ٢- يوتاتون ، ٣٠٠ ، ٣٨٧
٢-محل - ٢- يوتين ، ٢٨٢
لورنو-محل ثيوفينول ، ٤٢٧
٢-محل - ٢- ديوتيريوتان ، ٧١
لقا-محل ستيرين ، ٢٢٤
١-محل - ١- ستانو - ٢- كيو يوتان ، ٢٢٨
محل سيكلوبروبان ، ١٧٥
٣-محل سيكلو يوتان ، ١٧٤
١-محل سيكلوهكسانول ، ٢٨٢
ترايس - ٢-محل سيكلوهكسانول ، ٢٧١
٢-محل سيكلوهكسانول ، ٣١٠
محل سيكلوهكسانول كريبينول ، ٢٧٤
محل فابيل كيون ، طيفه ، ٢٤٩
٤-محل - ٢-محل آزو - ١- لافول ، ٤٧٢
٢-محل - ٢-محل بروين ، ٢٢٤
محل فابيل كيون ، ٢٩٢
١-محل - ١- ثرو - ٢-محل إيثان ، ٢٤٧
٢-محل - ٦- ثرو كيونين ، ٤٩٧
٢-محل (ن-محل) نفايلين ، ٤٧٢
٤-محل (١-محل نفايل) كيون ، ٤٧٢
محل إستثنائية ، ٣٩٦
٣-محل حيدان ، ٣٢٢
٢-محل - ٤-محل هاتول ، ٣٤٢
٤-محل - ١-محل - ٥-محل أون ، ٣٤٦
٢-محل - ٣-محل - ٢-محل ، ٣٢٤
٢-محل - ٤-محل هيدروكسي إيثان ، ٤١٣
٢-محل - ٣-محل هيدروكسي بيغالات ، ٢٢٨
مجلين ، مرققة ، ٦٧
محل لورنو- يوتاديينات ، ٤٢٨
مجموعات أسيل ، ٣٦٧
مجموعات الكيل ، إندولها ، ٦٢

- مطافون ، ٢٨٧ •
 منحنيات الانكسار - الطفال ، ٥٥
 منطقة بمسة الأصح ، ٢٤٣
 مواد مرده ، ٤٩ ، ٥٦
 مولية ، ٤٩ •
 ميثايونين ، ٥٥٠ •
 ميتا - ميفوكسى إيثيلين ، ٤٦٠ •
 ٤ - ميفوكسى بيريدين ، ٤٩٢ •
 ميكانيكية بنزين ، ٤٢٦ ، ٤٣١
 ميكانيكية الطفال ، ٤٨
 ميكانيكية E1 ، E2 ، ١٣٦
 ميكانيكية S₁ ، S₂ ، ١٢٩
 (٥)
 ميسين ، ١٤ •
 نتائج الإضافة بين الإلعميدات واليكبر بيت ، ٣١٧
 نظريات ، ٤٧١ •
 ١ - نالغرو كوينون ، ٤٦٨ •
 نايلون ، ٤٩٩ ، ٥٠٨
 ميتا - نرواستايليد ، ٤١٥ •
 بارا - نرواستايليد ، ٤٠٧ •
 ميتا - نروانيلين ، ٢٩٦ •
 بارا - نروانيلين ، ٤٠٧ •
 بارا - نروبنزوفينون ، ٢١٣ •
 بارا - نروبنزيل أثيل أثير ، ٢٩١ •
 ٢ - نروبيردين ، ٤٩٢ •
 ٤ - نروبيردين - ن - أكسيد ، ٤٩٣ •
 ٧ - نروفيونين ، ٤٨٨ •
 ن - نروزامين ، ٤٠٢ •
 ٣ - نرو - ٤ - نورو طولوين ، ٤١٧ •
 بارا - نروفييل أثيل أثير ، ٢٠١ •
 ألفا - (بارا - نروفييل) أثيل أمين ، ٤٢٠ •
 بارا - نروفيونول ، ٤٥٥ •
 ٢ - نروفيوران ، ٤٨٨ •
 نروكينولينات ، ٤٩٨ •
 ٢ - نرو - ٥ - شيل فيوران ، ٤٨٩ •
 ٢ - نرو - ٢ - ميفوكسى ثيوفين ، ٤٨٩ •
 ١ - نرو - ٢ - ميفوكسى نفلالين ، ٤٧٢ •
 نرو نفلالينات ، ٤٧١ •
 نرويلات ، نفلها اللال ، ٢٥٣
- نشا البطاس
 وزنه الجزيئى ، ٥٥٨
 نظام ترقيم الحلقات ، ٤٨٤
 ١ - نفلالين ، النسية ، ٤٧١ •
 نفلالونه ، ٤٦٨
 نركيه ، ٤٦٨
 ٢ - نفلاليلين ، ٤٧١ •
 ألفا - نفلاليل كرينول ، ٤٧١ •
 نقطة اتصال الكورون ، ٥٠٦
 نقطة التماس ، ٧٥
 نوايج إضافية اليكبر بيت ، ٣١٧
 نوعية فراغية ،
 لإضافة الكرينات ، ١٧٦
 لاستزال الألكانات ، ١٤٩
 نفلالون ، ١٠٩
 لإزالة E₂ ، ١٣٧
 نوكونين ، ٤١٨ •
 نيلين ، ٤٩٥ •
 نيكوتين ، ٤٩٩
 نيميدرين ، ٢٢٠
 نيوبنتان ، ٥٨
 نيوكليوبروتينات ، ٥١٤
 نيوكليوفيل ، ٤١ ، ٥١ ، ٥٣
 (٥)
 حالات الأحاسن ، ٣٦٧
 حالات أربيل ، ٤٢٤ ، ٤٢٤ •
 نفلالينا ، ٤٢٧
 حالات أسيل ، ٣٦٧
 حالات الكيل ، ١٢٦ •
 نفلها اللال ، ١٣٥
 النسية ، ١٢٥
 الاستبدال النروكلينول ، ١٢٨
 نفلالينا ، ١٢٨
 إعتزالها ، ٦٢
 حالات نايثيل ، نفلها اللال ، ٤٢٣
 حالات سلقينيل ، ٤٤٠
 ٦٢ - ميتا دايرن ، ٣٩٠ •

- هينال ، ٣٠٨ •
٢ - ميتانول ، ٢٨٢
هجين ،
أوربتالات ، ٢٢
الرتين ، ٣٠
موجة الألكينات ، ٦٢
الألكينات ، ١٤٨
١-٥ ، هكسانايرين ، بروم ، ١٥٦
٥-٢ - هكسادايرين ، ٣٨٨ •
٥-١ - هكسادايرين ، ١٢٠ •
٤-٢ - هكسادايرين ، ٣٢٢ •
هكسادايرين ، ٤٩٩ •
١ - هكسانول ، ٣٨٥ •
٣ - هكسانون ، ٣٧٣ •
٢ - هكساين ، ١٤٩ ، ١٦١ •
٥ - هكسلاين ، ٤١٩ •
هكسيل ريزورسول ، ٣٤٥ ، ٤٥٢ •
٥ - هكسيل كلوريد ، ٣٥٩ •
سي وترانس - ٢ - هكسين ، ١٥١ •
طبعة ، الألكانات ، ٦٤ ، ٦٥
الألكينات ، ١٥٠
ذرات هيدروجين - ألفا ، ٣٥٩
الفينولات ، ٤٥٢
هكسة الجزئ ، ٣٢
مئة مطلق ، ٧٨
نسبة ، ٨٢
S ، ٨٣ ، R
S ، R ، لأحادي كلورو بنطانات ، ٨٠
مدرات ثلاث كيو هيدرينين
(فيليدين) ، ٣٢١
مدرات الكلورال ، ٣٢٠
هيدروبيروكسيدات من الأثيرات ، ٢٩٤
هيدروجين - ألفا ،
حقيقه وتوسعه ، ٣٢٤
طبيعه ، ٣٥٩
تفاحه ، ٣٢٥
هيدروجين ثانوي ، ٦١
هيدروجين ، حقيقه ، ٤٨
هيدروكربونات ، كلورم ، ١٢٦
ميتا - هيدروكسي استرات ، ٣٢٤
هيدروكسي أسيتون ، ٤٥٢ •
١ - هيدروكسي - ٢ - أوكسو داي سيكلوهكسيل ، ٣٢٩ •
٥ - هيدروكسي بنتانيد ، ٣٧٩ •
بارا - هيدروكسي بنزالفيد ، ٤٥٨ •
ميتا - هيدروكسي طولوين ، ٤٣٠ •
٨ - هيدروكسي كيتولين ، ٥٠٢ •
هيدروكسيدات رباعية ، ٤١١
هيدروكسلاين ، تقاطعه
المركبات الكبريتية ، ٣١٧
٤ - هيدروكسي - ٤ - شيل - ٢ - بنتانول ، ٣٣٠ •
٢ - هيدروكسي - ٥ - شيل بنزالفيد ، ٤٦٠ •
هيدروكيتون ، ٤٤٥
ميرة الملب ، ٢٩
ميرة الفيروم والأونيدوم ، ٢٧٥ ، ٣٥٦
ميس أسيتال ، ٤٦٣
ميسين ، ٥١٢
ميسجولين ، وزنه الجزئي ، ٥٤٨
(و)
وسيط ، ٢٨
(ي)
يساري الفوران ، ٧٨
يساري الفوران ، ٧٨
يودنة الفينولات ، ٤٥٤
(S) - ٢ - يودو أوكتان ، ٨٨
يودو فورم ،
تقاطع ، ٣١٣
اختيار ، ٣٧٧
٢ - يودو فيوران ، ٤٨٨ •
بارا - يودو طولوين ، ٤٠٨ •
ميتا - يودو فينول ، ٤٤٩ •
يوديد ن - إيثيل يوديد ، ٤٩٣ •
يوديد إيثيلين ، ١٦١
يوداتان ، ٣٨٢
يوداسيل ، ٤٩٣
يوديا ، ٣٨١ ، ٣٨٦ •
لستة ، ٣٩٢

رقم الايداع بدار الكتب

١٦٨٢ / ٤٤٠٥



